Über die Elektrolyse von Cerosalzen.

Von der

Kgl. Technischen Hochschule zu München

zur

Erlangung der Würde eines

Doktors der technischen Wissenschaften

(Doktor-Ingenieurs)

genehmigte Dissertation.

Vorgelegt

von

Ernst Mühlbach

aus Nürnberg.

Referent: **Prof. Dr. Muthmann**

Korreferent: **Prof. Dr. Lipp**

Tag der mündlichen Prüfung: 14. März 1903.

München 1903.

Druck von Carl Aug. Seyfried & Comp.

Über die Elektrolyse von Cerosalzen.

Von der

Kgl. Technischen Hochschule zu München

zur

Erlangung der Würde eines

Doktors der technischen Wissenschaften

(Doktor-Ingenieurs)

genehmigte Dissertation.

Vorgelegt

von

Ernst Mühlbach

aus Nürnberg.

Referent: **Prof. Dr. Muthmann**

Korreferent: **Prof. Dr. Lipp**

Tag der mündlichen Prüfung: 14. März 1903.

München 1903.

Druck von Carl Aug. Seyfried & Comp.

Vorliegende Arbeit wurde im elektrochemischen Laboratorium der K. Technischen Hochschule zu München ausgeführt. Es sei mir gestattet, meinen hochverehrten Lehrern, Herrn Prof. Dr. Muthmann und Herrn Privatdozenten Dr. Hofer, auch an dieser Stelle nochmals meinen besten Dank auszusprechen, ersterem für die Übertragung der Arbeit und letzterem für seine wohlwollende Unterstützung durch wertvolle Ratschläge.

Einleitung.

Die ersten Versuche über das Verhalten von Cer- und Didymsalzen bei der Elektrolyse ihrer wässerigen Lösungen macht Edgar F. Smith[1]). Er gibt an, „dass sich Didym weder als Nitrat noch als Acetat fällen lasse, obgleich eine teilweise Fällung am positiven Pol stattfinde und dass aus dem Nitrat, Sulfat und Acetat von Cer gelbes Dioxydhydrat gefällt werde; jedoch sei diese Fällung nicht vollständig und verlaufe zu langsam, um praktischen Wert zu besitzen.“ Bei seinen Versuchen benützte Smith den Strom zweier Chromsäure-Elemente. — 1894 gibt G. Bricout[2]) eine neue Trennungsmethode des Cers von Lanthan und Didym an. Er erhielt bei der Elektrolyse von Cerochromat (hergestellt durch Auflösen von Cerokarbonat in Chromsäure) bei Anwendung von 2,5—3 V und Benützung einer grossen Anodenoberfläche krystallinische, orangefarbene Ueberzüge von Cerichromat, dessen Zusammensetzung nach Bricout $CeO_2 . 2 CrO_3 . 2 H_2O$ ist. Lanthan und Didymchromat gaben unter denselben Bedingungen keine Niederschläge auf der Anode. — Drei Jahre später untersuchte von Knorre[3]) bei seinen Versuchen über die quantitative Ueberführung von Cero- in Ceriverbindungen das Verhalten von Ceroammoniumnitrat bei der Elektrolyse. von Knorre benützt als Kathode einen 1 mm dicken Platindraht, der 3—8 mm tief in den Elektrolyten eintauchte, und als Anode eine Classen'sche Schale. Seine höchste Ausbeute an Cerisalz belief sich bei einer Stromstärke von 0,3 Amp auf 90,9% des angewandten Ceroammoniumnitrats. v. Knorre sagt schon, dass die Anwendung grösserer Kathodenoberflächen eine Verschlechterung der Ausbeute bedingt und zwar infolge

[1]) Berichte 13,754a. [2]) Berichte 27,4 R 142. [3]) Zeitschr. f. angewandte Chemie 1897 S. 685—688 und 717—25.

Reduktion der an der Anode gebildeten Ceriverbindung durch den an der Kathode entstehenden Wasserstoff in statu nascendi und dass es bei umgekehrter Schaltung gelinge, die Ceriverbindung fast quantitativ zu reduzieren. So hatte er z. B. eine mit Schwefelsäure angesäuerte Lösung von Ceriammoniumnitrat, die 0,1889 g Cer enthielt, 6 Stunden lang mit 0,3 Amp bei 6 V elektrolysiert und dadurch 99,5 % der vorhandenen Ceriverbindung reduziert. — Auch W. André Job machte[1]) Versuche über die Elektrolyse von Cersalzen. Er führt, wahrscheinlich ohne Kenntnis von den zwei Jahre vorher veröffentlichten Arbeiten Knorre's zu besitzen, an, dass Cerosalze durch die Elektrolyse quantitativ oxydiert werden; er stützt seine Behauptungen jedoch durch keine Beleganalysen, noch gibt er an, unter welchen Verhältnissen und mit welchen Cerosalzen er gearbeitet hat. Endlich gibt auch Jean Sterba[2]) an, wie er mit Hilfe der Elektrolyse die von Wyrouboff und Verneuil[3]) ausgearbeitete Trennung des Cers von Lanthan und Didym verbessert hat.

Um nun zu erfahren, wieweit die einander widersprechenden Angaben über das Verhalten der Cerosalze bei der Elektrolyse Geltung besitzen, wurde mir die Aufgabe zu teil, die bei der Elektrolyse der wichtigeren Cerosalze auftretenden Erscheinungen zu studieren. Mit besonderer Berücksichtigung der schon von Sterba ins Auge gefassten Möglichkeit, durch die Elektrolyse eine Trennung des Cers von Lanthan und Didym auszuführen, wurden zu den im Folgenden beschriebenen Versuchen nicht reine Cerlösungen der Elektrolyse unterworfen, sondern Gemenge von Cersalzen mit den entsprechenden Lanthan- und Didymsalzen, sowie sich dieselben bei der Aufarbeitung der Ceritoxyde ergeben, benützt. Für eine elektrolytische Trennung schienen die Chloride am geeignetsten, da bei der Elektrolyse derselben das Auftreten all der Reaktionen (Entwicklung von Chlor an

[1]) Compt. rend. d. l'Acad. des sciences 128. S. 101—102.
[2]) „ „ „ „ „ „ 133. S. 221—223 [22/7*]
[3]) „ „ „ „ „ „ 124. S. 1230—1233 [31/5*]

der Anode, Bildung von Hydroxyden an der Kathode, Einwirkung von Chlor auf diese Hydroxyde und das Cerochlorid, sowie Hydrolyse des entstandenen Cerichlorids), welche schon von Mosander,[1]) Popp[2]) und Drossbach[3]) zur Trennung des Cers von Lanthan und Didym benützt wurden, erwartet werden konnte. Doch stellte sich heraus, dass die Resultate keine besonders günstigen waren. Die Versuche wurden daher auch auf die Nitrate ausgedehnt. Es zeigte sich dabei, dass das Ceronitrat bei geeigneten Verhältnissen quantitativ in Cerinitrat übergeführt wird. Elektrolysen von Gemengen der Chloride und Nitrate, welche in der Hoffnung, bessere Resultate als bei der Elektrolyse der Chloride allein zu erhalten, ausgeführt wurden, entsprachen nicht den Erwartungen. Um auch die Oxydationsbedingungen der Sulfate kennen zu lernen, wurden diese ebenfalls der Elektrolyse unterworfen; doch wurden nicht Gemenge von Cer- mit Lanthan- und Didymsulfat, sondern Cerosulfat allein elektrolysiert, da die verschiedene Löslichkeit der drei Sulfate doch nur die Anwendung von Lösungen gestattet, die neben Cerosulfat nur sehr wenig Lanthan- und Didymsulfat enthalten, ausserdem das reine Cerosulfat wegen seiner Verwendbarkeit in der Technik besonderes Interesse verdient. Zum Schlusse wurden auch einige orientierende Messungen der Potentiale von Cerisulfat und Cerinitrat gegenüber platiniertem Platin ausgeführt, sowie die anodischen Spannungen, welche bei der Elektrolyse von Ceronitrat, -chlorid und -sulfat auftreten, bestimmt.

Herstellung der Materialien.

Als Ausgangsmaterial waren mir von Herrn Prof. Dr. Muthmann mehrere Kilogramm Ceritoxyde in liebenswürdigster Weise zur Verfügung gestellt worden, wofür ich ihm auch an dieser Stelle meinen besten Dank ausspreche. —

[1]) Phil. Mag. 28. S. 241.
[2]) Ann. d. Chemie. 131. S. 360.
[3]) Berichte: 33,3. S. 3506 ff.

Zur Aufschliessung der Ceritoxyde können je nach den Salzen, die daraus erhalten werden sollen, verschiedene Wege eingeschlagen werden. Reines Cerdioxyd löst sich bekanntlich selbst in der Wärme in Salzsäure oder Salpetersäure nur spurenweise. Es löst sich aber unter Erwärmen im konzentrierter Schwefelsäure,[1]) dann nach Bunsen[2]) in Salzsäure bei Gegenwart von Kaliumjodid oder nach Marignac in einem Gemenge von Salzsäure und Ferrochlorid. Gemenge von Cerdioxyd mit Lanthan- und Didymoxyd, wie es z. B. die Ceritoxyde sind, werden dagegen nach Holzmann,[3]) Bunsen[4]) und Schottländer[5]) umso leichter von Salzsäure oder Salpetersäure angegriffen, je bedeutender der Gehalt an Lanthan- und Didymoxyd ist. — Pattinson und Clarke[6]) lösen die Ceritoxyde in Chromsäure und verbinden damit eine Trennung des Cers von Lanthan und Didym.

Da ich zunächst die Chloride herstellen wollte, prüfte ich in einem Vorversuch das Verhalten der Oxyde gegenüber Salzsäure. Zu diesem Zwecke wurden 50 g der chokoladefarbenen, in Pulverform vorliegenden Oxyde mit verdünnter Salzsäure auf dem Wasserbade erwärmt; doch konnte trotz 4—5stündigen Erhitzens nur sehr wenig in Lösung gebracht werden. Bei Anwendung konzentrierter Salzsäure erfolgte dagegen eine weit raschere Einwirkung. Wurde nämlich konzentrierte Salzsäure zu einer grösseren Menge der Ceritoxyde gegeben, so fand unter starker Wärmeentwicklung Absorbtion des Wassers statt, während Salzsäuregas in beträchlicher Menge entwich. Erst wenn die Oxyde vollständig durchfeuchtet waren, wurden sie unter Chlorentwicklung allmählich gelöst. Wesentlich unterstützt wurde die Einwirkung der konzentrierten Salzsäure durch Zugabe von Wasserstoffsuperoxyd. Es

---

[1]) W. Gibbs, Americ. Chem. Journal 15. S. 546—566.
[2]) Ann. d. Chemie und Pharm. 105. S. 45.
[3]) Zeitschr. f. Chemie 5. S. 676.
[4]) Pogg. 155. S. 375.
[5]) Berichte: 25, 1. S. 569.
[6]) Chem. News. 16. 259. J. B. 1867. 844.

liessen sich so in kurzer Zeit 1000 g der Oxyde in Lösung bringen. Diese Lösung ergab beim Eindampfen durchsichtige, stark gelb gefärbte Krystalle, die so gut ausgebildet waren, dass die Krystallform leicht erkannt werden konnte. Sie stellten nämlich rhombische Prismen mit der Endfläche vor. Die Krystalle hatten jedoch Salzsäure eingeschlossen, denn ihre Lösung reagierte gegen Kongo sauer. Durch Umkrystallisieren wurde ein klein krystallinisches, salzsäurefreies Chloridgemenge von schwach gelblicher Farbe erhalten.

Dieses Chloridgemenge diente bei der Herstellung des Nitratgemenges, das mit dem Chlorid gemeinschaftlich elektrolysiert wurde, als Ausgangsprodukt und wurde zu diesem Zwecke wiederholt mit Salpetersäure bis zum Verschwinden der Chloridreaktion erwärmt. Die zur Trockene eingedampfte Lösung lieferte schliesslich ein stark rötlich gefärbtes Nitrat, dessen Färbung dem Didymgehalte zuzuschreiben ist.

Nachdem Muthmann, Hofer und Weiss*) gezeigt hatten, dass die Aufschliessung der Ceritoxyde durch Überführung derselben in das Carbid sehr bequem ist, schlug auch ich dieses Verfahren, die Ceritoxyde in Lösung zu bringen, ein. Der zur Herstellung des Carbids verwendete Ofen, dessen Zeichnung und genaue Beschreibung an der erwähnten Stelle angegeben sind, war sehr einfach gebaut. Auf einer Lage von Chamottesteinen befand sich eine Kohleplatte, die mit dem negativen Pol der Dynamomaschine in Verbindung stand. Auf diese Platte wurde mittelst Zuckersyrup und Kohlepulver ein Graphittiegel aufgekittet. Als positiver Pol diente ein Kohlestift von 40 mm Durchmesser, der durch seine Befestigung an einem horizontalen, in einem Schraubengewinde mit Kurbelantrieb in der Vertikalen beweglichen Träger dem Boden des Tiegels beliebig genähert oder davon entfernt werden konnte. Zur Vermeidung von Wärmeverlusten und zum Schutze der in der Nähe des Tiegels arbeitenden

*) Ann. der Chemie 320. S. 260 ff.

Personen vor der Hitze des bald zum Glühen gelangenden Ofens wurde derselbe mit Chamottesteinen umgeben und der Raum zwischen denselben und dem Tiegel mit Chamottesand ausgefüllt. Zur Einleitung des Prozesses wurde der Kohlestift mit dem Boden des Tiegels in Berührung gebracht, hierauf Strom eingeschaltet und durch Entfernen des Stiftes vom Tiegelboden ein Lichtbogen hergestellt. Sobald der Lichtbogen zustande gekommen war, wurde mit dem Eintragen der mit Kohlepulver gemengten Ceritoxyde begonnen. In dem Masse, als die Beschickung zusammenschmolz, wurden neue Portionen eingetragen und der Kohlestift vom Boden des Tiegels mehr und mehr entfernt. Das eingetragene Gemenge bestand aus 750 g der Oxyde (bezw. 800 g) und 250 g Kohlepulver (bezw. 200 g). Nimmt man an, dass die Ceritoxyde aus gleichen Teilen Cerdioxyd, Lanthan- und Didymoxyd bestehen, so sind nach der Reaktionsgleichung:

$$\frac{CeO_2 + DiO + LaO}{3} : 3\,C$$

für ca. 160—165 g der Oxyde ungefähr 36 g reine Kohle notwendig; wenn man die unvermeidlichen Verluste während der Operation berücksichtigt, ist das angewendete Quantum an Kohle nicht zu hoch. Die durchschnittlich gebrauchte Stromstärke betrug bei 30—35 V ungefähr 125 Amp; durch Annähern des Kohlestiftes oder Entfernen desselben von der Schmelze wurde für möglichste Konstanz dieser Stromverhältnisse Sorge getragen. Das nach diesem Verfahren gewonnene Carbid war von goldgelber bis brauner Farbe, es stimmte in seinen Eigenschaften mit dem von Moissan*) hergestellten überein.

Zur Herstellung des Chlorids wurde dieses Carbid in verdünnter Salzsäure, zur Gewinnung des Nitrats in verdünnter Salpetersäure gelöst. Die erhaltene Lösung wurde von dem sich abscheidenden Graphit abfiltriert und zur Trockene eingedampft.

Für eine Anzahl von Versuchen war reines Cermaterial nötig. Nach den eben beschriebenen Methoden

*) C. r. d. l'Ac. des sciences 122, 357—362.

werden jedoch nur Gemenge der Cersalze mit den entsprechenden Lanthan- und Didymsalzen gewonnen. Zur Herstellung der reinen Cerverbindungen diente daher das nach einer später angegebenen Art erhaltene Ceriammoniumnitrat. Dieses wurde in Salpetersäure haltigem Wasser gelöst, die Lösung mit Wasserstoffsuperoxyd reduziert und mit Natriumkarbonat gefällt. Das dabei ausfallende Cerokarbonat wurde bis zum Verschwinden der Nitratreaktion ausgewaschen und daraus die reinen Cerpräparate dargestellt.

Analyse der Chloride.

Die durch Umkrystallisieren erhaltenen, schwachgelb gefärbten, gegen Kongo neutral reagierenden Chloride unterzog ich nach den Angaben in „Fresenius' qualitativer Analyse" einer qualitativen Untersuchung. Bei der Analyse der Ceritoxyde kommen jedoch nur Cer, Lanthan und Didym als Hauptbestandteile, dann noch Thor, Yttrium und eventuell noch Aluminium und Eisen in Betracht, wodurch sich der Analysengang sehr vereinfacht. Die Chloride konnten deswegen direkt mit Oxalsäure gefällt werden, wodurch eine Trennung des Cer, Lanthan, Didym, Thor und Yttriums von Aluminium und Eisen bewirkt wird. Das Filtrat wurde durch Ammonsulfid in Form eines sehr geringen, schwarzen Niederschlages gefällt, der Niederschlag abfiltriert, ausgewaschen und seine Lösung in Salzsäure nach der Neutralisation mit Natriumthiosulfat gekocht. Da kein weisser Niederschlag entstand, enthält das Filtrat des Oxalatniederschlages kein Aluminium, sondern nur geringe Mengen von Eisen.

Der Oxalatniederschlag, welcher neben Cer, Lanthan und Didym auch etwas Thor und Elemente der Yttriagruppe enthalten kann, wurde zur Entfernung eventuell vorhandenen Thors mit einer kochenden, konzentrierten Ammoniumoxalatlösung behandelt. Das Filtrat war jedoch frei von Thor. Der Rückstand wurde in Salpetersäure gelöst, die Lösung neutralisiert und durch Kaliumsulfat Trennung der Elemente der Cergruppe von möglicherweise

anwesenden Yttriaerden herbeigeführt. Das Filtrat des aus den Doppelsulfaten von Cer, Lanthan und Didym bestehenden Niederschlages wurde durch Ammoniak nicht gefällt, wodurch die Abwesenheit von Yttriaerden konstatiert ist. Die Gegenwart des Cers, Lanthans und Didyms ist eigentlich selbstverständlich. Der Nachweis dieser Elemente erfolgte mit Hilfe der üblichen Reaktionen, d. i. für Cer die Wasserstoffsuperoxydreaktion, für die Didymkomponenten die spektroskopische Betrachtung der Lösung und für Lanthan das Auftreten der Blaufärbung beim Bestreuen der Hydroxyde mit Jod.

Von den durch die qualitative Analyse ermittelten Bestandteilen ist für die Elektrolyse das Cerochlorid allein von Bedeutung, es wurde daher auch nur der Gehalt an Cerochlorid quantitativ bestimmt. Die eleganteste Methode zur quantitativen Bestimmung des Cers neben Lanthan und Didym hat von Knorre*) ausgearbeitet. Die Knorre'sche Methode beruht auf der Tatsache, dass die Ceroverbindungen durch Erwärmen ihrer mässig stark schwefelsauren Lösung mit Ammonpersulfat quantitativ in die entsprechenden Ceriverbindungen übergeführt werden können, deren Menge dann durch Titration mit Wasserstoffsuperoxyd von bestimmtem Gehalt festgestellt wird. Das Ende der Reduktion ist zwar schon durch Verschwinden der intensiven gelben Farbe der Ceriverbindung erkennbar, von Knorre verwendet jedoch zur Erlangung grösserer Genauigkeit einen Überschuss von Wasserstoffsuperoxyd, den er dann mit Kaliumpermanganat zurücktitriert.

Bei der Ausarbeitung dieser Methode benützte Knorre nur die Nitrate, ich versuchte aber doch, ob es nicht möglich sei, die Bestimmung mit den Chloriden direkt auszuführen. Ich erwärmte daher nach der Vorschrift von Knorres die schwefelsaure Lösung einer abgewogenen Menge der Chloride mit 3 g Ammonpersulfat in Portionen von je 1 g. Dabei trat starke Chlorentwicklung ein, bis

*) Berichte: 33. 2. S. 1926 und Zeitschr. f. Chemie 1897 685–688 und 717–725.

zu deren Aufhören das Erwärmen der stark gelb gefärbten Lösung fortgesetzt wurde. Nach dem Erkalten der Lösung wurde Wasserstoffsuperoxyd bis zum Verschwinden der gelben Farbe nebst einem kleinen Überschuss zugesetzt und der Überschuss dann durch Kaliumpermanganat zurücktitriert. Die auf diese Weise ausgeführten Bestimmungen des Chlorids ergaben jedoch sehr abweichende Resultate, es wurde nämlich ein Gehalt von 26,9 bezw. 24,8 % Cerdioxyd ermittelt. Die Chloride eignen sich demnach nicht zu einer direkten Bestimmung, dieselben müssen vielmehr in die Nitrate übergeführt werden. Ich dampfte deshalb 4,9982 g der Chloride wiederholt mit Salpetersäure zur Trockene, nahm den stark rot gefärbten Rückstand in 50 ccm schwefelsäurehaltigem Wasser auf und benützte zur Titration je 10 ccm dieser Lösung. Bei späteren Bestimmungen kam es manchmal, nachdem schon starke Gelbfärbung eingetreten war, wieder zur Entfärbung. Dies hatte seinen Grund in dem zu grossen Zusatz von Schwefelsäure, der auch die Zurücktitration des Wasserstoffsuperoxyds unscharf macht, da Kaliumpermanganat eine stark schwefelsaure Cerolösung oxydiert, demnach statt der Rotfärbung Gelbfärbung eintritt. Bei Anwendung von 4 ccm konzentrierter Schwefelsäure auf 100 ccm der Lösung misslang jedoch die Bestimmung nie. —

Bei der Bestimmung von $\frac{4,9982}{5} = 0,9996$ g der Chloride wurden 13,8 bezw. 13,2 ccm Wasserstoffsuperoxyd angewendet. Die Zurücktitration erforderte 1,3 bezw. 0,8 ccm Kaliumpermanganat, welche auf die Wasserstoffsuperoxydlösung eingestellt war. Demnach wurden zur Reduktion der Ceriverbindung 12,5 bezw. 12,4 d. i. im Mittel 12,35 ccm Wasserstoffsuperoxyd gebraucht. Der Gehalt der Wasserstoffsuperoxydlösung betrug 0,001885 g pro ccm. Infolge dessen enthalten die Chloride $\frac{2\,CeCl_3 . 12,35 . 0,001885}{H_2O_2}$ g $CeCl_3$ [$12,35 . 0,001885 : x = H_2O_2 : 2\,CeCl_3$] oder

$$\frac{100}{0,9996} \cdot \frac{2\,CeCl_3 . 12,35 . 0,001885}{H_2O_2} = \mathbf{33,77\ \%\ CeCl_3}.$$

Demnach enthält das Chloridgemenge 33,77 % Cerochlorid oder 23,56 % Cerdioxyd; das aus dem Chlorid hergestellte Nitratgemenge ergab nach der gleichen Bestimmung einen Gehalt von 44,8 % Ceronitrat oder 23,44 % Cerdioxyd; während das aus dem Carbid gewonnene Chloridgemenge nur 31,56 % Cerochlorid entsprechend 22,0 % Cerdioxyd, das analog erhaltene Nitratgemenge 41,3 % Ceronitrat bezw. 22,1 % Cerdioxyd enthielt. Es geht daraus hervor, dass sich bei der Darstellung der Carbide Cer in etwas höherem Masse verflüchtigt als Lanthan und Didym.

Elektrolysen der Chloride.

Die Möglichkeit, durch Elektrolyse eines Cer, Lanthan und Didym haltigen Chloridgemenges eine Trennung des Cers von Lanthan und Didym herbeizuführen, geht aus den Versuchen von Mosander, Popp und Drossbach hervor. Mosander[1]) bewirkt z. B. eine Scheidung des Cers von Lanthan und Didym durch Einleiten von Chlor in die in Wasser suspendierten Hydroxyde, während Popp[2]) denselben Zweck durch Einleiten von Chlor in die mit Natriumacetat versetzte Chloridlösung oder Erhitzen derselben mit Natriumhypochlorit erreicht. An Stelle des Natriumhypochlorits verwendet Drossbach[3]) Chlorkalk.

Bei der Elektrolyse bilden sich nun infolge Entladung der Kationen und Einwirkung der entladenen Kationen auf das Lösungswasser Hydroxyde, die infolge kräftigen Rührens des Elektrolyten im Momente ihrer Entstehung mit dem anodisch entstandenen Chlor in Berührung kommen. Dadurch scheint eine bessere Trennung möglich zu sein, da ja die Einwirkung des elektrolytisch gebildeten Chlors auf die eben entstandenen Hydroxyde eine viel energischere sein muss als auf die schon längere Zeit gefällten Hydroxyde. Ausserdem kann das anodisch gebildete Chlor auch die Entstehung von Cerichlorid bewirken,

[1]) Phil. Mag. 28. 241.
[2]) Ann. d. Chemie 131. S. 360.
[3]) Berichte: 33. 3. S. 3506.

durch dessen Hydrolyse ebenfalls Niederschläge von basischem Cerichlorid ausfallen werden.

Zu den nun folgenden Elektrolysen wurden Lösungen angewendet, deren Cerochloridgehalt etwa 10 g Cerdioxyd pro 100 ccm Lösung entsprach. Als Elektrolytgefäss diente ein Becherglas von 200 ccm Inhalt, in welches 150 ccm der Lösung gegeben wurden. Als Kathode benützte ich ein gleichzeitig als Rührer dienendes Platinblech von 0,32 qdm Oberfläche, als Anode ein 0,42 qdm Oberfläche besitzendes Platinblech. Der Versuch zeigte nun, dass bei Anwendung von 0,1 Amp und 2,7 V ein Niederschlag erhalten wird, dessen Lösung bei der spektroskopischen Beobachtung nur äusserst schwache Didymlinien zeigte. Dass dieser Niederschlag, dessen Menge trotz einstündiger Elektrolyse nur gering war, seine Entstehung wenigstens zum Teil der Einwirkung von Chlor auf die an der Kathode gebildeten Hydroxyde verdankt, lässt sich daran erkennen, dass die Kathode mit einem feinen gelben Überzug bedeckt war, der nur aus Cerihydroxyd bestand.

Um eine grössere Quantität des Niederschlages zu erhalten, benützte ich bei einem zweiten Versuch 0,6 Amp, wobei die Spannung anfangs 5,15 V betrug. Während des Versuches stieg die Spannung allmählich auf 5,25 V, die Stromstärke sank dagegen in entsprechender Weise. Es hatte dies seinen Grund darin, dass an der Kathode eine braune festhaftende Kruste entstanden war, die den Gesamtwiderstand vermehrte. Nach 40 Minuten hatte die Krustenbildung so stark zugenommen, dass der Strom nicht mehr zirkulieren konnte. Ich unterbrach daher die Elektrolyse und untersuchte den in der Flüssigkeit suspendierten Niederschlag, sowie die an der Kathode festhaftende Kruste nach den auf Seite 10 gemachten Angaben. Der Niederschlag war gelb gefärbt und bestand wie beim ersten Versuch fast nur aus Cerihydroxyd, die Kruste dagegen enthielt alle drei Elemente in Form ihrer Hydroxyde. Es zeigt sich also, dass sich bei Anwendung höherer Stromdichten die an der Kathode bildenden

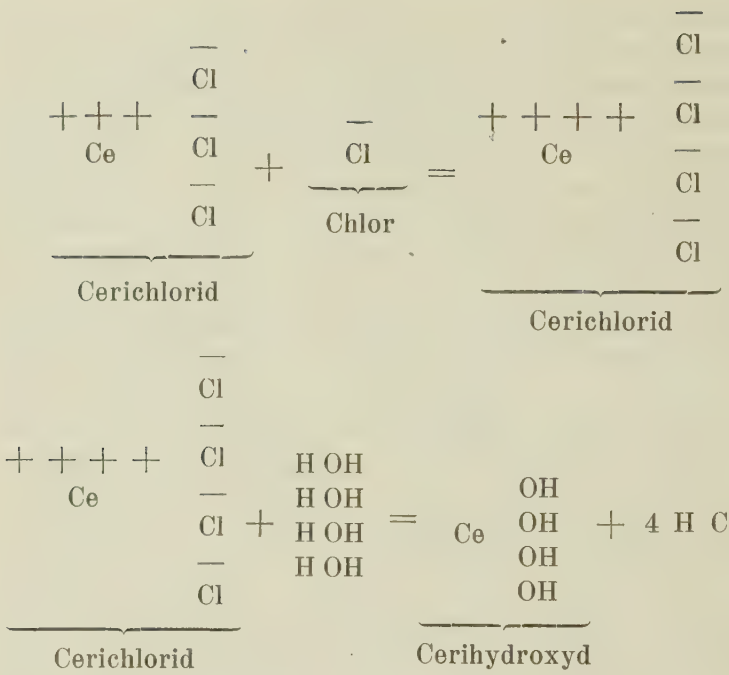
Hydroxyde in sehr kompakter Form abscheiden, so dass sie vom Chlor nur sehr schwierig angegriffen werden. Die Bildung der Kruste infolge zu hoher Stromdichte ist daher nicht nur ein Hindernis für den Fortgang der Elektrolyse, sondern bewirkt auch infolge der kompakten Form der (sich an der Kathode abscheidenden) Hydroxyde und deren Loslösung von der Kathode eine starke Verunreinigung des in der Flüssigkeit suspendierten, fast nur aus Cerihydroxyd bestehenden Niederschlages.

Die Entstehung der Kruste wurde nun durch Anwendung einer Quecksilberkathode zu verhindern gesucht, denn es konnte angenommen werden, dass sich die Hydroxyde an der durch kräftiges Rühren in Bewegung befindlichen Quecksilberoberfläche in nicht so kompakter Form abscheiden würden. Zum Rühren der Flüssigkeit wurde dieses Mal die Anode verwendet. Der Versuch wurde mit 0,6 Amp begonnen Die Spannung betrug dabei 5,2 V. Nach 90 Minuten war die Stromstärke auf 0.5 Amp gesunken, die Spannung auf 5,65 V gestiegen. Der nach Beendigung der Elektrolyse abfiltrierte, gelbe flockige Niederschlag enthielt wie bei Anwendung einer Platinkathode und niedriger Stromdichte nur sehr wenig Didymhydroxyd. Die Vermutung, dass sich die Hydroxyde an der Quecksilberkathode in der leicht angreifbaren, flockigen Form abscheiden würden, hat sich demnach bestätigt. Sogar bei noch höherer Stromdichte, nämlich 1 Amp bei 5,35—5,6 V, kam es nicht zur Krustenbildung. Die Verhältnisse lagen dabei wie bei der niedrigeren Stromstärke von 0,6 Amp.

Wie schon bemerkt, können bei der Elektrolyse des Chloridgemenges zweierlei Momente die Bildung von Cerihydroxyd herbeiführen; nämlich einmal die Einwirkung von Chlor auf die durch Entladung der Kationen sekundär entstehenden Hydroxyde und zweitens durch die oxydierende Wirkung des Chlors auf das im Chloridgemenge enthaltene Cerochlorid. Die erste Reaktion verläuft wie bei der Mosander'schen Trennungsmethode auch hier nicht quantitativ. Das Auftreten der zweiten

Reaktion, die für eine Trennungsmethode besonders wertvoll wäre, lässt sich aus den bis jetzt vorgenommenen Versuchen überhaupt nicht ersehen. Um dies konstatieren zu können, wurde die folgende Elektrolyse unter Benützung einer Tonzelle als Diaphragma ausgeführt. Im übrigen blieb die Versuchsanordnung dieselbe. Nach einstündiger Elektrolyse, während welcher ein konstanter Strom von 0,5 Amp bei 10 V durch den Elektrolyten floss, hatte sich im Kathodenraum ein flockiger, graulichweisser Niederschlag gebildet, der an der Luft schnell schmutzig violett wurde. Er enthielt die Hydroxyde von Cer, Lanthan und Didym; der Anwesenheit von Cerohydroxyd ist seine Veränderlichkeit zuzuschreiben. Die vom Niederschlag filtrierte Kathodenflüssigkeit reagierte neutral. Im Anodenraum war ein fein verteilter, gelber Niederschlag ausgefallen; die spektroskopische Beobachtung seiner konzentrierten Lösung in Salzsäure ergab die völlige Abwesenheit von Didym. Aus der vom Niederschlag befreiten Anodenflüssigkeit schied sich beim Stehen eine weitere Menge desselben gelben Niederschlages aus. Derselbe verdankt seine Entstehung der Anlagerung des an der Anode gebildeten Chlors an das Cerochlorid, wodurch dieses in Cerichlorid übergeführt wird. Das Cerichlorid erfährt aber als Salz einer verhältnismässig schwachen Base mit einer starken Säure hydrolytische Spaltung, die mit einer Ausscheidung von Cerihydroxyd bezw. zunächst von basischem Cerichlorid verbunden ist.

$$\left.\begin{array}{c} +++ \\ \mathrm{Ce} \\ +++ \\ \mathrm{La} \\ +++ \\ \mathrm{Di} \end{array}\right\} \overset{-}{\mathrm{Cl}}\ \overset{-}{\mathrm{Cl}}\ \overset{-}{\mathrm{Cl}} = \underbrace{\begin{array}{c} +++ \\ \mathrm{Ce} \\ +++ \\ \mathrm{La} \\ +++ \\ \mathrm{Di} \end{array}}_{\text{Kathodenprodukte}} + \underbrace{\overset{-}{\mathrm{Cl}}\ \overset{-}{\mathrm{Cl}}\ \overset{-}{\mathrm{Cl}}}_{\text{Anodenprodukte}}$$



Da nur Cerochlorid allein imstande ist, eine neue Ladung aufzunehmen, Lanthanchlorid und die Chloride der Didymkomponenten nicht und das entstehende Cerichlorid durch Wasser zersetzt wird, so muss der anodische Niederschlag frei von Lanthan und den Didymkomponenten sein. Die Hydrolyse des Cerichlorids geht jedoch langsam vor sich, dies ist der Grund, dass sich aus der vom zuerst gebildeten Niederschlag befreiten Flüssigkeit beim Stehen oder schwachen Erwärmen weitere Quantitäten des Niederschlags abscheiden.

Für eine vollkommene Trennungsmethode sind demnach die an der Anode vor sich gehenden Reaktionen allein wichtig. Die Quecksilberkathode ist dann für das Resultat ohne Belang, ebenso gleichgültig muss es für das Gelingen des Versuches sein, ob im Kathodenraum dieselbe Lösung wie im Anodenraum enthalten ist oder nicht. Für alle folgenden, mit dem Chloridgemenge ausgeführten Elektrolysen diente als Kathodenflüssigkeit

10 prozentige Salzsäure, bei deren Anwendung kein kathodischer Niederschlag gebildet wird. Ausserdem verringert sich auch der Widerstand der Elektrolyse sehr bedeutend. So betrug z. B. die Spannung bei 1 Amp Stromstärke nur 3,05 V, während bei dem Versuch auf S. 15 die Spannung bei 0,5 Amp sich schon auf 10 V belief.

Damit die quantitative Ausbeute an Cerdioxyd bestimmt werden konnte, wurde in den folgenden Versuchen der Niederschlag abfiltriert, gut ausgewaschen, in Schwefelsäure gelöst und nach den Vorschriften von Knorres titriert. Durch Einschalten eines Öttel'schen Kupfervoltameters in den Stromkreis erfolgte gleichzeitig eine Bestimmung der angewendeten Strommenge, wodurch es möglich gemacht war, die Stromausbeute zu ermitteln.

1. Versuch.

Stromdichte an der 0,42 qdm grossen Platinkathode 0,5 Amp. Im Anodenraum befanden sich 70 ccm der Chloridlösung. Stromstärke und Spannung wurden zur Kontrolle von 10 zu 10 Minuten gemessen.

0′	0,16	Amp	3,15 V	Die qualitative Untersuchung des
10′	0,16	„	3,15 V	anodischen Niederschlages hatte
20′	0,15	„	3,20 V	schon früher ergeben, dass der-
30′	0,15	„	3,20 V	selbe nicht aus reinem Cerihydroxyd besteht, sondern immer etwas Chlor gebunden enthält. Die Hydrolyse des Cerichlorids liefert demnach ein Cerihydroxyd, das noch zum Teil aus basischem Cerichlorid besteht. Es zeigte sich auch, dass der Niederschlag bei zu langem Auswaschen etwas in Lösung geht; diese Eigenschaft ist der Anwesenheit eines basischen Cerichlorids zuzuschreiben. Zur Berechnung der Menge des ausfallenden Niederschlages wurde derselbe als aus reinem Cerdioxyd bestehend betrachtet. Wenn man nun annimmt, dass sämtliches an der Anode entstehende Chlor nur dazu benützt wird, um Cerochlorid in Cerichlorid überzuführen und man voraussetzt, dass die Hydrolyse des Cerichlorids eine vollkommene ist, so müssten sich pro Ampèrestunde 6,4 g Cerdioxyd abscheiden nach der Gleichung:

$$Cu : 2\ Ce\ O_2 = 1{,}18 : x.$$

Während des angeführten Versuches waren im Voltameter 0,2380 g Kupfer ausgeschieden worden. Diese Kupfermenge entspricht $\frac{0,238}{1,18}$ Ampèrestunden. Es müssten also $\frac{0,238}{1,18} . 6,4 = 1,291$ g Cerdioxyd ausgefallen sein. Da zur titrimetrischen Bestimmung des tatsächlich entstandenen Niederschlages 14,1 ccm Wasserstoffsuperoxyd gebraucht wurden und die Wasserstoffsuperoxydlösung wie die zur Zurücktitration des überschüssigen Wasserstoffsuperoxyds nötige Kaliumpermanganatlösung so eingestellt waren, dass 1 ccm 0,01 g Cerdioxyd entsprach, sind in Wirklichkeit $14,1 . 0,01 = 0,141$ g Cerdioxyd gebildet worden. Demnach beträgt die Stromausbeute bei $ND_{100} = 0,5$ Amp $\frac{100 . 0,141}{1,291} =$ **10,92%**.

2. Versuch.

ND_{100} an der Anode = 1 Amp; zur Elektrolyse gelangten wiederum 70 ccm der Chloridlösung.

0′ 0,35 Amp 3,35 V.
20′ 0,30 „ 3,50 V.
40′ 0,28 „ 3,50 V.

Die Menge des nach 40 Minuten ausgeschiedenen Niederschlages an Kupfer betrug 0,2825 g. Die theoretische Ausbeute beträgt demnach $\frac{0,2825}{1,18} . 6,4 =$ 1,527 g $Ce O_2$.

Zur Titration wurden 12,3 ccm $H_2 O_2$ gebraucht; die praktische Ausbeute beläuft sich demnach auf $\frac{100 . 0,123}{1,527} =$ **8,06%**.

Die vom Cerihydroxydniederschlag befreite Flüssigkeit wurde mit derselben Stromdichte weiter elektrolysiert.

0′ 0,35 Amp 4,15 V.
20′ 0,34 „ 4,10 V.
40′ 0,35 „ 4,10 V.

Abgeschiedenes Kupfer im Voltameter = 0,3025 g. Zur Titration gebrauchtes Wasserstoffsuperoxyd = 9,4 ccm. Es beträgt also die weitere Ausbeute: $\frac{9,4 . 1,18}{0,3025 . 6,4} =$ **5,73%**.

Der Versuch zeigt demnach, dass sich die Menge des Niederschlages mit der Dauer der Elektrolyse verringert. Dadurch findet auch die geringe Ausbeute von 8,06% bei ND_{100} = 1 Amp gegenüber 10,92% bei ND_{100} = 0,5 Amp ihre Erklärung, es wurde ja beim 1. Versuch nur 30 Minuten, beim zweiten dagegen 40 Minuten elektrolysiert.

3. Versuch.

ND_{100} an der Anode = 2 Amp, sonst blieben die Verhältnisse ungeändert.

0′ 0,66 Amp 4,5 V.
35′ 0,65 „ 4,5 V.

Während der Elektrolyse hatten sich 0,4750 g Cu ausgeschieden, während die Titration des Cerihydroxydniederschlages 39,7 ccm H_2O_2 erforderte. Daraus berechnet sich die Stromausbeute zu $\frac{100 \cdot 0{,}397 \cdot 1{,}18}{0{,}475 \cdot 6{,}4} = \mathbf{15{,}41\%}$.

Das Filtrat hatte nach zwölfstündigem Stehen nochmals einen Niederschlag abgeschieden, was darauf hinweist, dass die Hydrolyse nur langsam vor sich geht. Zur Titration dieses neuen Niederschlages wurden 3,5 ccm H_2O_2 gebraucht, wodurch sich die Ausbeute auf $\frac{100 \cdot (39{,}7 + 3{,}5) \cdot 0{,}01 \cdot 1{,}18}{0{,}475 \cdot 6{,}4} = \mathbf{17{,}15\%}$ erhöht.

Das Filtrat des geringen, beim Stehen ausgefallenen Niederschlages wurde weiter elektrolysiert. Doch hatte sich nach einhalbstündiger Elektrolyse nicht die geringste Menge eines Niederschlages gebildet. Der Grund dieses Verhaltens geht aus den auf S. 15 und 16 angegebenen Reaktionsgleichungen hervor. Diese zeigen nämlich, dass an der Anode Salzsäure auftreten muss, erstens infolge Hydrolyse des Cerichlorids und zweitens infolge Einwirkung des Chlors auf das Lösungswasser. Nun wird aber bekanntlich die Hydrolyse von Verbindungen schwacher Basen mit starken Säuren durch geringe Mengen dieser Säuren verlangsamt (daher die Erscheinung, dass die Ausbeute bei längerer Dauer der Elektrolyse eine schlechtere wird) bezw. durch einen bestimmten Säurezusatz überhaupt verhindert, wie hier bei der Fortsetzung der Elektro-

lyse mit einem Elektrolyten, der schon Salzsäure in beträchtlicher Menge enthält. In der Tat reagierte auch die Anodenlösung stark sauer. Dass Cerichlorid entstanden ist, beweist nicht nur die starke gelbe Färbung der elektrolysierten Chloridlösung, sondern auch das Ausfallen von Cerihydroxyd beim Neutralisieren der Lösung. Der ganze Versuch wurde nun wiederholt:

0′ 0,65 Amp 4,35 V. Im Voltameter wurden 0,429 g Cu
15′ 0,62 „ 4,45 V. abgeschieden, während zur Titra-
30′ 0,61 „ 4,50 V. tion 32,7 ccm H_2O_2 angewendet werden mussten. Die Stromausbeute beträgt also:

$$\frac{100 \cdot 32{,}7 \cdot 0{,}01 \cdot 1{,}18}{0{,}429 \cdot 6{,}4} = \mathbf{14\%}.$$

Um den Versuch fortsetzen zu können, wurde das Filtrat mit Soda neutralisiert und die neutrale Lösung eine Stunde lang mit $ND_{100} = 2$ Amp elektrolysiert.

0′ 0,67 Amp 4,45 V. Abgeschiedene Kupfermenge
30′ 0,62 „ 4,75 V. = 0,974 g. Die Anodenflüs-
60′ 0,74 „ 5,00 V. sigkeit war stark gelb gefärbt.

Wie zu erwarten war, hatte sich kein Niederschlag abgeschieden. Erst nach zweitägigem Stehen war eine beträchtliche Menge des gelben basischen Cerichlorids ausgefallen. Dieser Niederschlag zeigte die Eigenschaft, bei längerem Auswaschen in Lösung zu gehen, sehr stark, weshalb auch der angegebene Wert für die Ausbeute etwas zu klein ist. Zur Titration des in Schwefelsäure gelösten Niederschlages wurden 80,4 ccm H_2O_2 gebraucht, die Ausbeute beläuft sich demnach auf $\frac{100 \cdot 0{,}804 \cdot 1{,}18}{0{,}974 \cdot 6{,}4} = \mathbf{15{,}22\%}$.

4. Versuch.

Die Versuche 1, 2 und 3 ergaben eine Ausbeute von 11, 8 bezw. 5 und 17, bezw. 14 und 15%. Diese geringe Menge an Cerdioxyd rührt, wie schon des öfteren bemerkt, davon her, dass die Lösung allmählich sauer wird. Ich versuchte nun, durch Gegenwart von Marmorstückchen die Anodenlösung während der Elektrolyse neutral zu halten. Die Anwendung des Marmors hat vor

der Benützung anderer Neutralisationsmittel den Vorteil, dass Marmor keines der vorhandenen Chloride fällt, dass es vom Chlor kaum angegriffen wird und auch leicht vom Niederschlag entfernt werden kann. Marmor ist also nichts anderes als Neutralisationsmittel. Die Elektrolyse wurde wieder mit einer anodischen Stromdichte von $ND_{100} = 2$ Amp und 100 ccm Lösung ausgeführt.

0′ 0,65 Amp 5 V. Die zu Anfang des Versuches be-
15′ 0,62 „ 5,1 V. stehende hohe Spannung von
50′ 0,90 „ 4,8 V. 5 V bei 0,65 Amp hatte ihren Grund darin, dass die Salzsäure im Kathodenraum allmählich verdünnter worden war, so dass sich sogar ein grauweisser Niederschlag an der Kathode bildete. Bei Ersetzung der verdünnten Salzsäure durch 10 prozentige verminderte sich der Widerstand der Elektrolyten sofort. — Die Menge des nach diesem Verfahren erhaltenen Cerihydroxydniederschlages belief sich auf 102,35 . 0,01 g, während im Voltameter in derselben Zeit 0,805 g Kupfer sich abgeschieden hatten. Daraus berechnet sich die Stromausbeute zu $\frac{100 \,.\, 1{,}0235 \,.\, 1{,}18}{0{,}805 \,.\, 6{,}4} = \mathbf{23{,}45\%}$.

Das Filtrat wurde zur Kontrolle des Resultates nochmals elektrolysiert.

0′ 0,65 Amp 3,6 V. Abgeschiedenes Kupfer = 0,77 g.
20′ 0,58 „ 3,6 V. Zur Titration verwendetes Wasser-
35′ 0,59 „ 3,65 V. stoffsuperoxyd = 108,4 ccm.
55′ 0,57 „ 3,70 V. Folglich Stromausbeute

$$= \frac{100 \,.\, 1{,}084 \,.\, 1{,}18}{0{,}77 \,.\, 6{,}4} = \mathbf{25{,}95\%}.$$

5. Versuch.

Die nun etwa 8% höhere Ausbeute an Cerdioxyd bei Zugabe von Marmor zur Anodenlösung ist ohne Zweifel der neutralisierenden Wirkung des Marmors zuzuschreiben. Ohne Marmor beträgt die Menge des tatsächlich ausfallenden Cerdioxyds pro Ampèrestunde etwas über 0,7 g, bei Benützung von Marmor zum Neutralisieren dagegen über 1 g. In der Hoffnung, ein noch günstigeres

Resultat durch Erwärmen des Elektrolyten zu erhalten, wurde mit $ND_{100} = 2$ Amp bei erhöhter Temperatur elektrolysiert. Zu Anfang des Versuches betrug die Temperatur

0′	0,65	Amp	3,3	V.	60°
15′	0,71	„	3,0	V.	
40′	0,75	„	2,0	V.	70°

der Anodenflüssigkeit 60°, sie war nach 40 Minuten auf 70° angestiegen. Das Resultat der Elektrolyse war zunächst sehr überraschend, es war nämlich überhaupt kein Niederschlag entstanden, auch war die Flüssigkeit kaum gelb gefärbt. Die Ursache dieses Resultates liegt wahrscheinlich darin, dass es bei der Temperatur von 60—70° überhaupt nicht zur Bildung des leicht zersetzlichen Cerichlorids kommt.

6. Versuch.

Bei allen bis jetzt ausgeführten Elektrolysen enthielt die Lösung, aus der sich infolge Hydrolyse Cerihydroxyd bezw. basisches Cerichlorid ausgeschieden hatte, immer noch Cerichlorid. Dies geht daraus hervor, dass beim Erhitzen dieser Lösungen mit etwas Marmor oder Calciumkarbonat stets noch Niederschläge entstanden. Die wirkliche Ausbeute an Cerdioxyd ergibt sich aber nur dann, wenn auf irgend welchem Wege auch das in Lösung bleibende Cerichlorid als Cerdioxyd gewonnen werden kann. Es wurden daher grössere Mengen der Chloride längere Zeit elektrolysiert, die saure, Cerichlorid haltige Lösung nach Beendigung der Elektrolyse neutralisiert und mit Calciumkarbonat oder Marmorstückchen erhitzt.

Zur Elektrolyse wurden 200 ccm der Chloridlösung angewendet. Um die auftretenden Erscheinungen gut beobachten zu können, wurde die Salzsäure in die Tonzelle gegeben, der Anodenraum also mit dem Kathodenraum vertauscht. Während des $3^1/_2$ stündigen Versuches konnte folgendes konstatiert werden:

0′	0,63	Amp	3,1	V.	
15′	0,52	„	3,5	V.	Die Flüssigkeit trübt sich.
30′	0,50	„	3,5	V.	Die Flüssigkeit enthält einen

						feinen gelben Niederschlag suspendiert.
	45′	0,51	Amp	3,5	V.	Es hat sich ein Niederschag abgesetzt.
	1h	0,51	„	3,5	V.	
1h	15′	0,53	„	3,5	V.	Die Flüssigkeit über dem Niederschlag hat sich vollständig geklärt und ist stark gelb gefärbt.
1h	30′	0,53	„	3,5	V.	Die Stromstärke wurde wieder erhöht.
		0,69	„	3,5	V.	
1h	45′	0,65	„	3,6	V.	Der Niederschlag löst sich allmählich auf.
2h		0,65	„	3,7	V.	
2h	15′	0,65	„	3,7	V.	
	30′	0,65	„	3,75	V.	Der Niederschlag hat sich
	45′	0,65	„	3,75	V.	vollständig gelöst, die
3h		0,65	„	3,70	V.	Anodenlösung ist intensiv
3h	15′	0,65	„	3,70	V.	gelb gefärbt.
3h	30′	0,65	„	3,70	V.	

Das Gewicht des während dieser Elektrolyse im Voltameter abgeschiedenen Kupfers betrug 2,7827 g. — Die fast rot gefärbte Anodenflüssigkeit wurde nun mit Marmorstückchen erhitzt, bis neutrale Reaktion gegen Kongo eintrat. Dabei entwickelte sich viel Chlor; die Flüssigkeit nahm allmählich wieder gelbe Färbung an und entfärbte sich zuletzt. Der so entstandene gelbe Niederschlag war sehr dicht, liess sich sehr gut filtrieren und auswaschen. Er wurde im Trockenschrank getrocknet, so gut als möglich vom Filter entfernt und gewogen. Sein Gewicht belief sich auf 5,7695 g. 0,3 g dieses Niederschlages wurden in Schwefelsäure haltigem Wasser bei Gegenwart von überschüssigem Wasserstoffsuperoxyd in Lösung gebracht und der Überschuss mit Kaliumpermanganat zurückbestimmt. Es ergab sich so ein Verbrauch von 25,1 ccm H_2O_2 für 0.3 g. Demnach berechnet sich die Gesamtmenge des im Niederschlag

enthaltenen Cerdioxydes zu $\frac{5{,}7695 \cdot 25{,}1 \cdot 0{,}01}{0{,}3} = 4{,}827$ g

und die Stromausbeute zu $\frac{100 \cdot 4{,}827 \cdot 1{,}18}{6{,}4 \cdot 2{,}7827} = 32\%$.

Der Rest des Niederschlages wurde auf seine Reinheit und Zusammensetzung untersucht. Zunächst wurde der grösste Teil bei Gegenwart von Wasserstoffsuperoxyd mit konzentrierter Salzsäure in Lösung gebracht und die stark konzentrierte Lösung dann am Spektroskop betrachtet. Es zeigte sich nicht die Spur einer Linie, der Niederschlag ist demnach vollkommen didymfrei. Da auch die Prüfung auf Chlor mit Silbernitrat resultatlos verlief, besteht der Niederschlag aus reinem, wasserhaltigem Cerdioxyd.

Das Filtrat des reinen Cerdioxydhydrates enthält nun neben Cero-, Lanthan- und Didymchlorid auch Calciumchlorid. Mit dieser Lösung wurde zur Kontrolle die Elektrolyse wiederholt.

0′	0,67	Amp	3,65 V.	
15′	0,63	„	3,65 V.	
30′	0,64	„	3,80 V.	Es war ein kräftiger
45′	0,64	„	3,80 V.	Niederschlag ausgefallen,
1h	0,64	„	3,80 V.	die Flüssigkeit war intensiv gelb gefärbt.
1h 15′	0,70	„	3,70 V.	Der Niederschlag ist zum
30′	0,70	„	3,70 V.	grössten Teile wieder gelöst.
45′	0,70	„	3,70 V.	Der Niedersschlag ist völlig
2h	0,65	„	3,70 V.	in Lösung gegangen.
2h 15′	0,65	„	3,70 V.	
30′	0,63	„	3,70 V.	

Dieses Mal wurde die Flüssigkeit zuerst mit chemisch reinem Calciumkarbonat neutralisiert, wobei ein grosser Teil des Cers als voluminöser Niederschlag ausfiel. Nachdem beim Hinzugeben von frischem Calciumkarbonat kein Aufbrausen mehr stattgefunden hatte, wurde die Flüssigkeit samt Niederschlag erhitzt und die durch Zersetzung des zunächst entstandenen basischen Cerichlorids durch Wasser

sich bildende Säure durch fortwährenden Zusatz von Calciumkarbonat neutralisiert. Diese Operation, welche vollkommen den Vorschriften N. O. Witt's*) bei der Fällung und Trennung des Cers von Lanthan und Didym mittelst Ammonpersulfat entspricht, wurde solange durchgeführt, als noch saure Reaktion gegen Kongo zu konstatieren war. Der dabei gewonnene Niederschlag besass nicht die guten Eigenschaften wie der beim Erhitzen mit Marmorstückchen erhaltene. Er war nicht so dicht, liess sich nicht so gut filtrieren und auswaschen und enthielt, wie sich bei einer nachher ausgeführten Untersuchung ergab, noch geringe Mengen von Chlorid. Nach dem Trocknen wog er 4,8250 g. In 0,35 g dieses Niederschlages wurde die Menge des vorhandenen Cerdioxyds wie oben bestimmt. Es wurden 25,7 ccm Wasserstoffsuperoxyd verbraucht, folglich beträgt die Gesamtmenge des Cerdioxyds $\frac{4,8250}{0,35} \cdot 0,257 = 3,5466$ g; weshalb sich die Stromausbeute auf $\frac{100 \cdot 3,5466 \cdot 1,18}{6,4 \cdot 1,9300} =$ **33,90 %** beläuft.

Die zu Anfang der Elektrolyse benützten 200 ccm der 10 % Cerdioxyd haltigen Lösung sind jetzt um $4,827 + 3,5466 = 8,3736$ g ärmer an Cerdioxyd. Die noch verbleibenden $20 - 8,3736 = 11,6264$ g würden unter Berücksichtigung der in den letzten Versuchen gemachten Erfahrungen beinahe 10 Stunden zur Oxydation beanspruchen.

Um nun zu sehen, ob die Ausfällung der sauren Cerichloridlösung beim Erhitzen mit Marmor oder Calciumkarbonatpulver eine quantitative sei, wurde die Hälfte des Filtrates, das also dann ungefähr 6 g Cerdioxyd enthält, fünf Stunden lang mit einer durchschnittlichen Stromstärke von 0,65—0,70 Amp bei 3,6—3,8 V elektrolysiert. Die eine Hälfte des Elektrolyten wurde hierauf mit Marmorstückchen, die andere nach vorheriger Neutralisation mit chemisch reinem Calciumkarbonat erhitzt, bis neutrale Reaktion gegen Kongo eintrat. Das Filtrat des nach der

*) Berichte 1900 S. 1322 ff.

ersten Methode erhaltenen Niederschlages enthielt noch Cer, denn die Wasserstoffsuperoxydreaktion trat noch ganz deutlich ein, während die Calciumkarbonatmethode ein völlig cerfreies Filtrat ergab.

Dieser Versuch beweist, dass man verhältnismässig verdünnte Cerochloridlösungen quantitativ in Cerichlorid überführen kann, wenn man eine etwa 4–5mal so grosse Strommenge, als die Theorie verlangt, anwendet und dass das gebildete Cerichlorid durch Erhitzen der neutralisierten Lösung mit Calciumkarbonat quantitativ als Cerdioxydhydrat gefällt wird. Die Benützung von Marmor liefert dagegen ein etwas geringeres Resultat.

7. Versuch.

Um den Einfluss noch höherer Stromdichten auf die Ausbeute konstatieren zu können, wurde noch ein Versuch mit $ND_{100} = 3$ und ein anderer mit $ND_{100} = 4$ Amp ausgeführt.

a) $ND_{100} = 3$ Amp.

0′	0,96 Amp	3,95 V.	Während der Elektrolyse trat sehr
15′	0,92 „	3,95 V.	kräftige Chlorentwicklung ein;
30′	0,90 „	3,95 V.	der entstandene Niederschlag war
45′	0,90 „	4,00 V.	nicht sehr bedeutend, er hatte
60′	0,90 „	4,00 V.	sich bald wieder aufgelöst. Die

zu Ende des Versuches erhaltene Anodenlösung war im Verhältnis zu den Lösungen anderer Versuche nicht sehr stark gelb gefärbt.

Das im Voltameter ausgeschiedene Kupfer wog 1,0430 g; der durch Neutralisieren der Lösung und nachherigem Erhitzen mit Calciumkarbonat erhaltene Niederschlag verbrauchte zur Bestimmung 79,6 ccm H_2O_2 Es beträgt also die Ausbeute nur $\frac{100 \cdot 79{,}6 \cdot 0{,}01 \cdot 1{,}18}{1{,}0430 \cdot 6{,}4} = \mathbf{14{,}1\%}$.

b) $ND_{100} = 4$ Amp.

0′	1,2 Amp	4,65 V.	Die Anodenlösung hatte sich zu-
30′	1,18 „	4,70 V.	nächst getrübt, am Schlusse der
60′	1,15 „	4,80 V.	Elektrolyse war diese Trübung

nicht weiter vorgeschritten, auch war die Lösung nur sehr schwach gelb gefärbt.

Die Abnahme der Ausbeute bei Erhöhung der Stromdichte beruht auf der Bildung grosser Mengen von Salzsäure, welche die Hydrolyse verhindert, und der Erhöhung der Temperatur des Elektrolyten (so war z. B. bei Anwendung von $ND_{100} = 4$ Amp die Temperatur der Anodenlösung von 17° auf 29° gestiegen), wodurch die Zersetzung des Cerichlorids eintritt.

8. Versuch.

Bei den bis jetzt ausgeführten kleinen Versuchen konnte Natriumhydroxyd zur Neutralisierung der durch Hydrolyse entstehenden Salzsäure nicht gut benützt werden, da zu leicht ein Überschuss desselben fällend auf Lanthan- und Didymchlorid wirken könnte und infolge dessen die Befürchtung bestand, dass das gebildete Cerihydroxyd auch Lanthan- und Didymhydroxyd einschliessen und mit niederreissen könnte. Dieser Umstand kommt bei der Elektrolyse grösserer Chloridmengen nicht so sehr inbetracht, da ja durch Anwendung entsprechend hoher Strommengen sehr viel Salzsäure entsteht. Deshalb wurden, nicht etwa zur Bestimmung der Ausbeute, sondern nur, um zu sehen, ob wirklich ein didymfreier Niederschlag erhalten werden kann, 2 kg der in 6 l Wasser gelösten Chloride elektrolysiert. Diese Anodenlösung wurde von einem prismatischen, etwa 10 l fassenden Glasgefäss aufgenommen, in dessen Ecken vier Tonzylinder mit zehnprozentiger Salzsäure als Kathodenflüssigkeit aufgestellt waren. Als Kathode verwendete ich vier Kupferbleche mit insgesamt 10,5 qdm Oberfläche und als Anode ein Platinblech von 4,6 qdm Oberfläche. Während des Versuches wurde durch einen Witt'schen Rührer für kräftige Bewegung der Anodenlösung gesorgt.

Bei einer Spannung von 6,4 V konnten 10 Amp zur Elektrolyse benützt werden, wobei die Stromstärke jener Stromdichte, nämlich ca. 2 Amp pro 100 qcm, entspricht, bei welcher die besten Resultate erhalten worden waren.

Diese Elektrolyse ergab nun nichts anderes als eine kräftige Chlorentwicklung; zur Ausscheidung eines Niederschlages kam es dagegen nicht. Diese Erscheinung rührt davon her, dass eben die Lösung bei der grossen Strommenge schnell stark sauer wird. Zur Neutralisierung der entstehenden Salzsäure liess ich nun Natriumhydroxydlösung zutröpfeln; die Menge desselben lässt sich aus folgender Betrachtung ermitteln:

1 Ampèrestunde scheidet 1,315 g Chlor aus, wodurch 9,12 g Cerochlorid in 10,43 g Cerichlorid übergeführt werden, wenn sämtliches an der Anode gebildetes Chlor zur Oxydation des Cerochlorids benützt werden würde. Bei der vollkommenen Hydrolyse des Cerichlorids müssten dann 5,43 g Salzsäure entstehen, zu deren Neutralisation 5,9 g Natriumhydroxyd erforderlich wären. Für 10 Ampèrestunden verlangt die Theorie demnach 59 g Natriumhydroxyd. Da aber nur ein kleinerer Teil des anodisch gebildeten Chlors zur Oxydation verwendet wird, wurden nur 25 g Natriumhydroxyd in 2 l Wasser gelöst, langsam zulaufen lassen. Ich glaubte, sicher sein zu können, keinen Überschuss angewendet zu haben.

Durch die Neutralisation der Lösung schied sich nun viel Cerihydroxyd als voluminöser Niederschlag ab. Nach $1^1/_2$ Stunden war der ganze Anodenraum so stark vom Niederschlag erfüllt, dass der Rührer die Masse nur in seiner nächsten Umgebung in Bewegung brachte. Die Elektrolyse wurde nun unterbrochen, denn es war anzunehmen, dass eventuell ausgefälltes Lanthan- und Didymhydroxyd infolge der schlechten Verteilung des Chlors und der Salzsäure nicht mehr in Lösung gebracht werden könnten. Der entstandene Niederschlag liess sich nur schlecht filtrieren und auswaschen, er war aber frei von Lanthan und Didym. Es gelingt demnach, auch aus grösseren Chloridmengen Cerihydroxyd in reiner Form abzuscheiden, wenn man während der Elektrolyse Natriumhydroxyd zum Neutralisieren der Lösung zutropfen lässt. Diese Methode besitzt jedoch keinen grossen praktischen Wert, da der Niederschlag, der bei $1^1/_2$stündiger Elektrolyse

selbst bei 100prozentiger Ausbeute nur 90 g CeO_2 enthält, abfiltriert werden muss, um die Elektrolyse zum Zweck einer quantitativen Ausfällung von reinem Cerihydroxyd fortsetzen zu können.

Anodische ND_{100}	Angewendete Stromstärk.	Spannung	Dauer der Elektrolyse	Stromausbeute %	Seite und Nummer d. Versuch.		Bemerkungen
0,3	0,1	2,7	30′	Nicht best.	13.	—	Kein Diaphragma, Abscheidung von fast reinem $Ce(OH)_4$.
2,0	0,6	5,15–5,25	40′	„	13.	—	Kein Diaphragma, sehr unreines $Ce(OH)_4$.
2,0	0,6	5,2–5,65	60′	„	14.	—	Kein Diaphragma, Hg kathode. Ziemlich reines $Ce(OH)_4$.
2,0	0,5	10	60′	„	15.	—	Diaphragma; Hg kathode. Im Anodenraum $Ce(OH)_4$. Im Kathodenraum La, Di, $Ce(OH)_3$.
0,5	0,16–0,15	3,15–3,20	30′	10,92	17—18.	1.	Diaphragma, Pt kathode. Im Kathodenraum HCl Absch. von $Ce(OH)_4$ im Anodenraum.
1,0	0,35–0,28	3,35–3,50	40′	8,06	18.	2.	Wie vorhin.
	0,35–0,24	4,15–4,10	40′	5,73			
2,0	0,66	4,5	30′	17,15	19—20.	3.	Das Filtrat des Ce $(OH)_4$ Niederschlag. wurde erst nach dem Neutralis. elektrolys.
	0,62–0,74	4,45–5,00	60′	14,00			
	0,62–0,90	4,8–5,0	50′	15,22			
2,0	0,62–0,90	5,0–4,8	50′	23,45	20 21.	4.	In den Anodenraum wurde zur Neutr. Marmor gegeben.
	0,65–0,57	3,6–3,7	55′	25,95			
2,0	0,65–0,71	3,3–2,9	40′	Nicht best.	21.	5.	Wie vorhin, jed. Temperatur 60–70°. Ausbeute sehr schlecht.
2,0	0,69–0,51	3,1–3,75	210′	32	22—24.	6.	Der Elektrolyt wurde mit $CaCO_3$ gekocht.
	0,70–0,63	3,65–3,80	150′	33,9	24–26.		
3,0	0,96–0,90	3,95–4	60′	14,1	26.	7.	Versuchsanordnung wie 2.
4,0	1,2–1,15	4,65–4,80	60′	Minimal	27.	8.	Versuchsanordnung wie 2.

Zusammenfassung der Resultate.

Die ausgeführten Elektrolysen von Cero-, Lanthan- und Didymchloridgemengen ergeben demnach folgendes Bild von den sich abspielenden Vorgängen:

Elektrolysiert man ein Gemenge von Cero-, Lanthan- und Didymchlorid ohne Diaphragma, so treten an der

Kathode infolge Entladung der Kationen Cer, Lanthan und Didym, sowie Einwirkung der entladenen Kationen auf das Lösungswasser die Hydroxyde von Cer, Lanthan und Didym als sekundäre Produkte auf, während an der Anode das diesen drei Elementen gemeinschaftliche Anion Chlor entladen wird. Das Freiwerden von Chlor gibt nun zu weiteren sekundären Reaktionen Anlass. Chlor wirkt nämlich auf die an der Kathode entstandenen Hydroxyde ein, dieselben teils lösend, wie Lanthan- und Didymhydroxyd, bezw. oxydierend wie Cerohydroxyd, das dadurch in das unlösliche Cerihydroxyd übergeführt wird. Ausserdem lagert sich Chlor an Cerochlorid an, so dass Cerichlorid gebildet wird, aus welchem infolge Hydrolyse ein unlösliches basisches Cerichlorid entsteht. Dabei wird aber auch Salzsäure frei, die zum Teil ebenfalls zur Auflösung von Lanthan- und Didymhydroxyd benützt wird. Die Elektrolyse der Chloride von Lanthan, Didym und Cer müsste also als Endprodukt reines Cerihydroxyd ergeben. Bei Anwendung geringer Stromdichten ist dies tatsächlich der Fall, bei Benützung höherer Stromdichten scheiden sich aber die Hydroxyde an der Kathode in sehr kompakter Form ab, sodass sie weder von Chlor noch von der hydrolytisch entstehenden Salzsäure in Lösung gebracht werden. Die Folge davon ist, dass der anodisch gebildete Niederschlag von einem basischen Cerichlorid stark verunreinigt wird. Durch Anwendung einer Quecksilberkathode lässt sich allerdings die Krustenbildung verhindern, doch hält die Auflösung des Lanthan- und Didymhydroxydes bei höheren Stromdichten mit deren Bildung nicht gleichen Schritt, sodass auch mit Quecksilberkathode kein reiner Cerihydroxydniederschlag erhalten wird.

Anders liegen die Verhältnisse, wenn man die anodischen Reaktionen von den kathodischen trennt. Die an der Kathode gebildeten Hydroxyde werden dann allerdings überhaupt nicht mehr gelöst, sie können aber den anodisch entstehenden Niederschlag nicht verunreinigen. Wendet man Salzsäure als Kathodenflüssigkeit an, so können sich keine Hydroxyde abscheiden, es tritt Wassertoffent-

wicklung auf. Allerdings macht sich bei Anwendung eines Diaphragmas ein anderer Übelstand merkbar. Die hydrolytisch entstandene Salzsäure wird nämlich nicht durch die Hydroxyde von Lanthan und Didym (die bei nicht getrennten Elektrolyten mit der Salzsäure in Berührung kommen) neutralisiert, sondern vermehrt sich mit der Dauer der Elektrolyse, wodurch die Hydrolyse des Cerichlorids verhindert wird. Ein Teil dieser Salzsäure kann allerdings durch Marmor neutralisiert werden, doch ist die Einwirkung der verhältnismässig verdünnten Salzsäure auf den Marmor keine besonders energische. Die Anwendung von Natriumhydroxyd zur Neutralisierung der Salzsäure ist für kleine Versuche nicht recht aussichtsreich, da durch eventuelle Mitfällung von Lanthan und Didym der Zweck der Elektrolyse nicht erreicht wird. Die letzten Versuche zeigten jedoch, dass wenigstens salzsaure Cerichloridlösungen erhalten werden können, aus denen durch Erhitzen mit Marmor oder Calciumkarbonat sämtliches Cerichlorid gefällt wird; die Stromausbeute beträgt allerdings selbst für die günstigste Stromdichte, nämlich 2 Amp pro 100 qcm Anodenoberfläche, nur ungefähr 34 Prozent.

Elektrolysen der Nitrate.

Weit günstiger als bei den Chloriden scheinen die Verhältnisse bei der Elektrolyse der Nitrate zu sein; berichtet doch schon von Knorre,[1]) dass er durch die Elektrolyse bis 90,9 % des von ihm angewandten Ceroammoniumnitrats in die Ceriverbindung überführte, wenn er mit sehr hoher Stromdichte an der Kathode elektrolysierte. W. André Job[2]) behauptet sogar, dass die elektrolytische Oxydation der Ceroverbindungen eine quantitative sei; wie er jedoch diese Tatsache konstatierte, geht aus seinen Mitteilungen nicht hervor. Auch Jean Sterba[3]) begnügt

[1]) Zeitschrift für Chemie 1897. S. 685 - 88 und 717–25.
[2]) C. r. de l'Acad. des sciences 128 S. 101–102.
[3]) C. r. de l'Acad. des sciences 133, 221–23 [22/7*]

sich damit anzuführen, dass ihm auf Grund des elektrolyschen Verhaltens von Ceronitrat eine Trennung des Cers von Lanthan und Didym gelungen sei; er gibt aber nicht an, wie gross die Menge des nach seiner komplizierten Methode gewonnenen, reinen Cerpräparates ist.

Die folgenden Elektrolysen, welche sowohl ohne als mit Diaphragma, in neutraler und saurer Lösung, bei gewöhnlicher Zimmer- und erhöhter Temperatur, sowie mit den verschiedensten Stromdichten ausgeführt wurden, sollen nun zeigen, wie weit die Angaben der oben zitierten Autoren Geltung besitzen.

Zu den nur kurze Zeit dauernden Elektrolysen wurden Nitratlösungen mit einem Gehalte von 10 g Ceronitrat in 100 ccm Lösung benützt, während zu Elektrolysen, die mit hohen Stromdichten oder längere Zeit hindurch ausgeführt wurden, 30 Prozent ceronitrathaltige Lösungen verwendet wurden.

1. Versuch.

Zunächst führte ich eine Elektrolyse ohne Diaphragma mit 112 ccm einer 30prozentigen Lösung aus. Um die Ausfällung von Hydroxyden an der Kathode zu verhindern, sowie die Leitfähigkeit der Lösung zu erhöhen, gab ich zu derselben einen Zusatz von 5 Prozent Salpetersäure vom S. G. 1,4. Als Kathode verwendete ich ein Platinblech mit 0,42 qdm Oberfläche und als Anode ein solches von 0,34 qdm, das gleichzeitig als Rührer fungierte. Die beiden Elektroden hatten demnach nahezu gleiche Grösse, an beiden bestanden folglich auch nahezu dieselben Stromdichten, als welche eine solche von 7 Amp an der Anode gewählt wurde.

0′	2,35 Amp	6,7 V.	t = 17°	Während der Elektrolyse
10′	2,50 „	6,3 V.	25°	stieg die Temperatur be-
25′	2,70 „	5,9 V.	31°	trächtlich (um 14°); der

Widerstand des Elektrolyten sank infolge dessen auch ziemlich bedeutend, so dass am Schlusse des Versuchs die Stromdichte beinahe 9 Amp betrug. Wie bei den Elektrolysen der Chloride wurde auch hier zur Ermitt-

lung der angewandten Strommenge ein Öttel'sches Kupfervoltameter in den Stromkreis eingeschaltet. In diesem hatten sich während des obigen Versuches 1,2140 g Kupfer abgeschieden.

Da die Lösung, welche stark gelb gefärbt worden war, keine reduzierenden Stickstoffsauerstoffverbindungen enthielt, konnte in ihr die Menge des durch die Elektrolyse entstandenen Cerinitrats direkt durch Titration mit Wasserstoffsuperoxyd bestimmt werden. Für je 1 ccm der Lösung wurden 8,1 ccm Wasserstoffsuperoxyd gebraucht. Da 1 ccm dieser Wasserstoffsuperoxydlösung 0,01 g Ceronitrat gleich 0,0119 g Cerinitrat entspricht, sind also 112 . 8,1 . 0,01 = 9,072 g Ceronitrat oxydiert oder 10,8 g Cerinitrat gebildet worden. 1 Ampèrestunde oxydiert aber 12,1435 g Ceronitrat zu 14,551 g Cerinitrat; durch $\frac{1,214}{1,18}$ Ampèrestunden hätten also 12,49 g Ceronitrat zu 17,5432 g Cerinitrat oxydiert werden müssen. Die Stromausbeute beträgt demnach $\frac{100 \cdot 9,072}{12,49} = \mathbf{74,31}$ %.

Die Elektrolyse wurde mit dem noch 110 ccm betragenden Elektrolyten fortgesetzt, um die Abhängigkeit der Ausbeute von der Dauer des Versuches feststellen zu können.

0′ 2,15Amp 6,6V. t=19° Abgeschiedenes Kupfer=1,105g.
20′ 2,25 „ 6,6V. t=23° Zur Titration von je 1 ccm des Elektrolyten wurden 12,5 ccm Wasserstoffsuperoxyd verbraucht; die Zunahme an oxydiertem Ceronitrat beträgt also (12,5 — 8,1) . 0,01 . 110 = 4,84 g. Demnach die Ausbeute = $\frac{100 \cdot 4,84}{12,1435 \cdot 1,105} = \mathbf{42,56}$ %.

Die noch vorhandenen 100 ccm der Lösung wurden nun abermals elektrolysiert.

0′ 2,10 Amp 6,7 V. t = 23°. Ausgefälltes Kupfer = 1,3626 g.
20′ 2,35 „ 6,2 V. = 32°. Die Titration je 1 ccm des
35′ 2,55 „ 6,2 V. = 39°. Elektrolyten erforderte 17 ccm Wasserstoffsuperoxyd. Die Zunahme an oxydierten Ceronitrat beläuft sich also auf (17—12,5) . 0,01.100 — 4,5 g,

weshalb die Ausbeute $\frac{100 \cdot 4{,}5}{12{,}1435 \cdot 1{,}3626} = \mathbf{32{,}1}$ % beträgt.

Nach diesem dritten Versuch enthielt die Lösung pro ccm noch 0,13 g Ceronitrat, weshalb noch eine Elektrolyse ausgeführt werden könnte.

0′ 2,15 Amp 6,8 V. t = 29°. Im Voltameter abgeschiedenes
10′ 2,20 „ 6,4 V. = 34°. Kupfer = 1,2520 g. Da für
30′ 2,30 „ 6,2 V. = 40°. je 1 ccm der Lösung je 19,2 ccm H_2O_2 nötig waren, sind (19,2—17) . 0,01 . 96 = 2,112 g Ceronitrat oxydiert worden, was einer Ausbeute von $\frac{100 \cdot 2{,}112}{12{,}1435 \cdot 1{,}252} = \mathbf{16{,}4}$ % entspricht.

Aus diesen vier Versuchen ist deutlich ersichtlich, wie die Ausbeute an Cerinitrat stetig abnimmt. Die Reduktion des an der Anode entstehenden Cerinitrats durch den an der Kathode gebildeten Wasserstoff schreitet nämlich mit der Erhöhung der Konzentration an Cerisalz weiter, bis ein Gleichgewichtszustand erreicht wird, bei dem die Ausbeute gleich Null ist, also ebenso viel Cerinitrat reduziert als Ceronitrat oxydiert wird. Dieser Versuch bestätigt demnach die Angaben von Knorre's vollkommen. Ohne Benützung eines Diaphragmas wird Ceronitrat nicht quantitativ oxydiert; die Ausbeute an Cerisalz ist umso schlechter, je grösser die Kathodenoberfläche ist. — Die Ergebnisse dieser Elektrolysen gestatten aber auch einen Schluss über den Wert der Jean Sterba'schen Trennungsmethode. Er elektrolysiert nämlich auch ohne Diaphragma und wird deshalb durch die nach seinen Mitteilungen 2—3 Stunden hindurch geführte Elektrolyse nur einen Teil des Cers in der Ceriform erhalten haben. Mit der Lösung des aus dem Elektrolyten gefällten Niederschlages von basischem Cerisulfat wiederholt er nun die Elektrolyse 2—3 mal, sodass er zuletzt nur einen verhältnismässig sehr kleinen Teil des in der Lösung enthaltenen Cers in reiner Form erhalten wird.

Ganz anders liegen die Verhältnisse bei Anwendung eines Diaphragmas. Das einmal gebildete Cerinitrat kann dann nicht reduziert werden, sodass die Stromausbeute

eine weit bessere sein muss. Zu den Versuchen mit Diaphragma wurde derselbe Apparat benützt wie bei den Elektrolysen der Chloride; meistens wurde die Elektrolyse unter denselben Verhältnissen wiederholt.

2. Versuch.

ND_{100} an der Anode 0,5 Amp; angewandte Lösung im Anodenraum 120 ccm 10prozentiger Nitratlösung und 10prozentige Salpetersäure im Kathodenraum.

0′ 0,17 Amp 2,4 V. Abgeschiedenes Kupfer = 0,1214 g.
20′ 0,17 „ 2,55 V. Zur Titration mussten pro 5 ccm
35′ 0,17 „ 2.60 V. der Anodenlösung 5,35 ccm Wasserstoffsuperoxyd angewendet werden. Da nun während der Elektrolyse 4 ccm der Nitratlösung in den Kathodenraum diffundiert sind, wurden $\frac{116}{5} \cdot 5{,}35 \cdot 0{,}01$ g Ceronitrat oxydiert. Die Stromausbeute beträgt also

$$\frac{100 \cdot 116 \cdot 5{,}35 \cdot 0{,}01}{12{,}1435 \cdot 0{,}1214 \cdot 5} = \mathbf{99{,}35}\ \%.$$

Die noch übrig bleibenden 100 ccm des Elektrolyten enthielten nur mehr 10 – 1,07 = 8,93 g Ceronitrat; mit dieser beinahe 9 Prozent ceronitrathaltigen Lösung wurde die Elektrolyse fortgesetzt.

0′ 0,17 Amp. 2,5 V. Ausgefälltes Kupfer 0,1102 g entsprechend $\frac{0{,}1102}{1{,}18} \cdot 12{,}1435 = 1{,}134$ g in Cerinitrat übergeführten Ceronitrat.
25′ 0,16 „ 2,7 V.
30′ 0,16 „ 2,7 V.

Tatsächlich sind aber $20 \cdot (11{,}0 - 5{,}35) \cdot 0{,}01 = 1{,}130$ g Ceronitrat oxydiert worden. Dies entspricht einer Ausbeute von $\frac{100 \cdot 1{,}13}{1{,}134} = \mathbf{99{,}64}\ \%$.

3. Versuch.

Zu dem dritten Versuche benützte ich dieselben Lösungen wie beim zweiten, ich erhöhte aber die Stromdichte auf 1 Amp.

0′ 0,32 Amp 2,6 V. Bei dieser Elektrolyse waren
15′ 0,25 „ 2,8 V. erhöht auf 2 ccm der Kathodenlösung
0,32 „ 2,9 V. in den Anodenraum diffun-
30′ 0,32 „ 2,9 V. diert; die Anodenlösung betrug daher jetzt 122 ccm. Der abgeschiedenen Kupfermenge von 0,21 g entsprechen $\frac{0,21}{1,18} \cdot 12,1435 = 2,1526$ g Ceronitrat, während die Titration aber $\frac{122}{5} \cdot 8,35 \cdot 0,01 =$ 2,0374 ergab. Die Ausbeute beträgt demnach nur **94,28**%.

Zur Kontrolle wurde mit dem Rest der Lösung, 110 ccm, die Elektrolyse weitergeführt.

0′ 0,38 Amp 2,8 V. In den Kathodenraum waren 8 ccm
40′ 0,30 „ 3,05 V. der Nitrate diffundiert. Bei der Berechnung der Ausbeute sind also nur 102 ccm zu berücksichtigen. Das ausgefällte Kupfer wog 0,3668 g, es hätten also theoretisch 4,4542 g Ceronitrat oxydiert werden müssen. Zur Titration von je 5 ccm des Elektrolyten waren 26 ccm H_2O_2 erforderlich, die Zunahme beträgt also $(26 - 8,35) \cdot \frac{102}{5} \cdot 0,01 = 3,6006$ g, was einer Ausbeute von **95,4** % entspricht.

4. Versuch.

Bei den zwei Elektrolysen des vorigen Versuches bestanden ganz verschiedene Verhältnisse, durch welche die Bestimmung der Ausbeute etwas unsicher geworden sein dürfte. Es war nämlich nicht nur die Dauer der Elektrolysen verschieden, sondern es hatte auch einmal Diffusion vom Kathodenraum in die Anodenlösung, das andere Mal von der Anodenlösung in den Kathodenraum stattgefunden. Ich wiederholte daher den Versuch mit 1,0 Amp und liess zur besseren Vergleichung die drei einzelnen Elektrolysen eine gleiche Zeit lang, je eine halbe Stunde, andauern.

a) 140 ccm der Nitratlösung im Anodenraum, 10prozentige Salpetersäure im Kathodenraum.

0′ 0,32 Amp 2,5 V. Abgeschiedenes Kupfer = 0,2450 g
15′ 0,31 „ 2,55 V. entsprechend 2,5217 g Ceronitrat.
30′ 0,30 „ 2,55 V. Zur Titration wurden 8,8 ccm H_2O_2 pro 5ccm des Elektrolyten verbraucht. Die Menge des oxydierten Ceronitrats beträgt also 2,464 g und die Stromausbeute $\frac{100 \cdot 2{,}464}{2{,}5217} = \mathbf{97{,}73}$ %.

b) Anodenlösung 130 ccm mit 10,534 g Ceronitrat und 2,93 g Cerinitrat.

0′ 0,30 Amp 2,55 V. Das ausgefällte Kupfer hatte ein
15′ 0,30 „ 2,60 V. Gewicht von 0,2173 g. Es hätten
30′ 0,29 „ 2,60 V. also 2,2363 g Ceronitrat oxydiert werden müssen. Die Titration von je 5 ccm des Elektrolyten erforderte 17,3 ccm H_2O_2, es sind demnach $(17{,}3-8{,}8) \cdot 0{,}01 \cdot \frac{130}{5} = 2{,}21$ g Ceronitrat in Cerinitrat übergeführt worden. Daraus berechnet sich die Ausbeute zu $\frac{100 \cdot 2{,}21}{2{,}2363} = \mathbf{99{,}05}$ %.

c) Anodenlösung 120 ccm mit 8,85 g Ceronitrat und 4,94 g Cerinitrat.

0′ 0,30 Amp 2,55 V Abgeschiedenes Kupfer = 0,2240 g.
15′ 0,28 „ 2.60 V. Gebrauchtes Wasserstoffsuperoxyd
30′ 0,28 „ 2,65 V. 26,9 ccm, Zunahme demnach 9,6 ccm. Die Ausbeute beträgt also **99,5** %.

Der Rest des Elektrolyten, durch Ausspülen der Tonzelle auf 116 ccm verdünnt, enthält nun noch $11 - 26{,}9 \cdot 0{,}01 \cdot \frac{110}{5} = 5{,}082$ g Ceronitrat. Diese erfordern nach der Theorie zur Oxydation etwas weniger als eine halbe Ampèrestunde oder bei der hier gewählten Stromdichte von 1 Amp pro 100 qcm Anodenfläche 120 Minuten. Um nun zu sehen, ob sich alles vorhandene Ceronitrat in Cerinitrat überführen lasse, wurde daher der Rest des Elektrolyten 2 Stunden lang mit 0,32 Amp Stromstärke elektrolysiert und diese Stromstärke immer auf dieser Höhe gehalten. Die Anodenlösung, aus welcher 4 ccm in den Kathodenraum diffundiert waren, erforderte zur Titration

$\frac{112}{2}$. 19,6 ccm Wasserstoffsuperoxyd, die Menge des oxydierten Ceronitrats beträgt demnach 10,976 g statt der vorhandenen 11 g. Die Differenz von 0,024 g oder 0,2 % fällt gar nicht ins Gewicht, sie ist den unvermeidlichen Versuchsfehlern zuzuschreiben. Der Versuch zeigt demnach, dass durch die Elektrolyse von Ceronitrat unter Anwendung eines Diaphragmas eine quantitative Oxydation desselben erreicht wird und dass auch die Stromausbeute eine nahezu quantitative ist.

5. Versuch.

ND_{100} = 2 Amp. Im Anodenraum befinden sich 140 ccm Lösung mit 14 g Ceronitrat.

0′ 0,7 Amp 3,4 V. Cu = 0,3420 g entsprechend 3,52 g
15′ 0,57 „ 3,4 V. Ceronitrat. Für je 5 ccm verbrauchtes
30′ 0,55 „ 3,4 V. H_2O_2 = 13,3 ccm. Da 8 ccm der Anodenlösung diffundiert sind, wurden $\frac{132}{5}$. 13,3 . 0,01 = 3,51 g Ceronitrat oxydiert. Die Ausbeute beträgt demnach **99,74** %.

ND_{100} = 2 Amp. Im Anodenraum 122 ccm Lösung mit ca. 9 g Ceronitrat und ca. 3,9 g Cerinitrat.

0′ 0,65 Amp 3,4 V. Abgeschiedenes Kupfer = 0,3676 g,
15′ 0,55 „ 3,55 V. dem 3,782 g Ceronitrat ent-
30′ 0,55 „ 3,55 V. sprechen. Zur Titration von je 5 ccm des Elektrolyten mussten 28,75 ccm Wasserstoffsuperoxyd angewendet werden. Die Zunahme an oxydiertem Ceronitrat ergibt sich dadurch zu 15,45 . 0,01 g pro 5 ccm oder 15,45 . 0,01 . $\frac{122}{5}$ = 3,7698 g für den gesamten Elektrolyten. Die Ausbeute beläuft sich demnach auch hier zu **99,7** %.

6. Versuch.

ND_{100} = 2 Amp. Die im Anodenraum befindliche Lösung enthielt 30 g Ceronitrat pro 100 ccm.

0′ 0,62 Amp 3,65 V. Cu = 0,3721 g. Es hätten also
30′ 0,56 „ 3,70 V. 3,83 g Ceronitrat oxydiert werden müssen. In Wirklichkeit sind 19,15 . 0,01 . 20 = 3,83 g Ceronitrat oxydiert worden, da zur Titration von je 5 ccm Lösung 19,15 ccm Wasserstoffsuperoxyd nötig war. Die Ausbeute entspricht demnach genau der Theorie, sie beträgt **100** %.

Mit dem Rest der Lösung wurde die Elektrolyse fortgesetzt.

0′ 0,68 Amp 3,6 V. Cu = 0,6160 g. 8 ccm waren
15′ 0,66 „ 3,7 V. diffundiert. Für je 2 ccm des
30′ 0,66 „ 3,7 V. Elektrolyten wurden zur Titration 23,15 ccm H_2O_2 gebraucht, woraus sich die Ausbeute zu **100,2** % berechnet.

Auch durch Fortsetzung der Elektrolyse mit der Stromdichte von 2 Amp wurde eine vollständige Oxydation des vorhandenen Ceronitrats herbeizuführen gesucht. Im ganzen waren in den noch übrigen 78 ccm des Elektrolyten, der eine 30 Prozent Ceronitrat haltige Lösung vorstellt, 23,4 g Ceronitrat. Davon sind schon $78 \cdot \frac{23,15}{2} \cdot 0,01 = 9,048$ g oxydiert, weshalb die Lösung nur 14,352 g Ceronitrat enthält. Diese Menge wird bei Anwendung von 0,66 – 0,64 Ampère Stromstärke, also ca. 2 Amp Stromdichte, in 1 Stunde und 50 Minuten in Cerinitrat übergeführt. Ich elektrolysierte daher zur Herbeiführung einer möglichst vollständigen Oxydation mit der angegebenen Stromstärke zwei Stunden lang. Nach dieser Zeit betrug die Menge des Elektrolyten infolge Diffusion nur noch 74 ccm. Die Titration ergab einen Gehalt von 22,923 g Ceronitrat statt 22,20 g, die in 74 ccm einer 30 prozentigen Ceronitratlösung sein könnten. Der Überschuss, der sich hier herausstellt, kann nur einer ungleichen Beteiligung der einzelnen Bestandteile der Lösung bei der Diffusion zuzuschreiben sein; dass übrigens vollständige Oxydation eingetreten ist, beweist der Umstand, dass bei Fortführung der Elektrolyse keine Zunahme an Cerinitrat mehr erfolgte.

7. Versuch.

ND_{100} = 3,0 Amp. Als Anodenlösung wurden wieder 100 ccm einer 30 Prozent ceronitrathaltigen Lösung angewendet.

0′ 0,98 Amp 5,7 V. Cu = 0,8296 g entsprechend 8,537 g
15′ 0,97 „ 5,7 V. Ceronitrat, während durch die
30′ 1,00 „ 5,6 V. Titration 8,50 g gefunden wurden.

Als Ausbeute ergeben sich demnach **99,56**%.

Zu einer zweiten Elektrolyse verblieben noch 96 ccm, die 20,6 g Ceronitrat und 10,16 g Cerinitrat enthalten.

0′ 0,98 Amp 5,55 V. Die dem abgeschiedenen Kupfer
15′ 1,03 „ 5,50 V. von 0,7645 g entsprechende
30′ 0,98 „ 5,55 V. Menge von oxydiertem Ceronitrat beträgt 8,00 g; durch die Titration konnten jedoch nur 7,584 g gefunden werden. Die Ausbeute ist also kleiner als bei der vorigen Elektrolyse, nur **96,40**%.

Die hohe Konzentration der Ceronitratlösung gestattete eine dritte halbstündige Elektrolyse, da neben 18 g Cerinitrat in den verbleibenden 92 ccm noch 12,5 g Ceronitrat vorhanden sind.

0′ 1,05 Amp 5,55 V. Cu = 0,5385 g gleich 5,542 g
30′ 1,01 „ 5,55 V. Ceronitrat. Zur Titration von je 2 ccm der Anodenlösung wurden 44,8 ccm H_2O_2 verbraucht, für die dritte Elektrolyse ist dies eine Zunahme von 12 ccm. Es wurden also 12 . 46 . 0,01 = 5,52 g Ceronitrat oxydiert, was einer Ausbeute von **99,61**% entspricht.

8. Versuch.

ND_{100} = 4 Amp. Im Anodenraum befinden sich 120 ccm der 30prozentigen Lösung.

0′ 1,3 Amp 5,65 V. Cu = 0,8370 g gleich 8,614 g Cero-
15′ 1,3 „ 5,70 V. nitrat. Durch die Titration (für
25′ 1,3 „ 5,70 V. je 5 ccm des Elektrolyten 13,8 ccm H_2O_2) wurden 8,28 g ermittelt. Die Ausbeute beträgt also **96,16**%.

Zur Fortsetzung der Elektrolyse verblieben noch 126 ccm mit einem Gehalte von 26,83 g Ceronitrat und 9,55 g Cerinitrat.

0′ 1,3 Amp 5,7 V. Abgeschiedenes Kupfer 0,8996 g
15′ 1,3 „ 5,7 V. entsprechend 9,26 g Ceronitrat.
25′ 1,3 „ 5,7 V. Die Titration (28,65 ccm H_2O_2 pro 2 ccm der Lösung) ergab 8,613 g. Demnach Ausbeute = **93,05**%.

9. Versuch.

ND_{100} = 7 Amp. Elektrolysiert wurden 120 ccm 30prozentiger Lösung.

0′ 2,1 Amp 8,9 V. t = 17° Cu = 1,24 g, wonach
10′ 2,2 „ 8,7 V. 12,761 g Ceronitrat
25′ 2,4 „ 8,45 V. t = 25° hätten oxydiert werden müssen, während nur 11,648 g oxydiert wurden, da zur Titration je 2 ccm 20,8 ccm H_2O_2 verbraucht wurden und 4 ccm des Elektrolyten in den Kathodenraum diffundiert waren. Die Ausbeute beträgt also **94,54**%.

10. Versuch.

Die vorige Elektrolyse wiederholte ich mit derselben Lösung, ich erhöhte aber die Temperatur der Flüssigkeit auf 70°, wodurch nicht nur der Widerstand der Elektrolyten erheblich abnahm, sondern auch eine etwas bessere Ausbeute erhalten wurde.

0′ 2,1 Amp 5,3 V. t = 70° Abgeschiedenes Kupfer
10′ 2,1 „ 5,2 V. = 60° 0,9095 g gleich 9,334 g
20′ 2,0 „ 5,3 V. = 45° Ceronitrat. Da 6 ccm der Anodenlösung diffundiert waren und bei der Titration von je 2 ccm 16,0 ccm Wasserstoffsuperoxyd nötig waren, sind 9,12 g Ceronitrat oxydiert worden. Die Ausbeute beläuft sich also auf **97,44**%.

Bei der Wiederholung des Versuches mit dem Reste
0′ 2,35 Amp 5,0 V. t = 70° der Lösung wurde eine
10′ 2,20 „ 5,1 V. = 65° noch höhere Ausbeute,
20′ 2,05 „ 5,15 V. = 42° nämlich **98,17**% erhalten. Die bei dieser Elektrolyse abgeschiedene Kupfermenge wog 1,1735 g. Zur Titration von je 2 ccm Lösung waren 38,8 ccm Wasserstoffsuperoxyd erforderlich. Diffundiert waren 6 ccm.

11. Versuch.

$ND_{100} = 3$ Amp. Den 130 ccm der 30prozentigen Lösung wurden 5 Prozent Salpetersäure zugesetzt, wodurch ebenfalls Verminderung des Widerstandes eintrat. Gleichzeitig konnte noch eine geringe Erhöhung der Stromausbeute konstatiert werden, die allerdings bei der schon sehr guten Ausbeute bei der Elektrolyse mit $ND_{100} = 3$ Amp ohne Salpetersäure (6 Versuch) nicht sehr ins Gewicht fällt.

0′	1 Amp	3,75 V.	Cu = 0,7059 g. Es hätten also
15′	0,94 „	3,90 V.	7,265 g Ceronitrat oxydiert
30′	0,91 „	3,95 V.	werden müssen. Durch die

Titration wurden 11,175 . $\frac{130}{2}$ = 7,264 g gefunden. Die Ausbeute entspricht also der Theorie, sie ist gleich **100%**.

Dieselbe gute Ausbeute wurde auch erhalten, als ich den Rest des Elektrolyten, nämlich 126 ccm, nochmals elektrolysierte.

0′	1,0 Amp	3,95 V.	Cu = 0,7227 g entsprechend
15′	1,0 „	3,95 V.	7,438 g Ceronitrat. Die Titra-
30′	0,9 „	3,95 V.	tion (22,8 ccm H_2O_2 für je 2 ccm)

ergab 7,44 g. Die Ausbeute stimmt demnach hier ganz genau mit der bei der ersten Elektrolyse erhaltenen von **100%** überein

12. Versuch.

Deutlich zeigt sich der günstige Einfluss der Salpetersäure bei einer Stromdichte von 7 Amp. Die Ausbeute wurde hier um über 4% gegenüber dem 9. Versuch erhöht.

0′	2,3 Amp	6,35 V.	t = 17°	Cu = 1,02 g gleich 10,5 g
15′	2,25 „	6,15 V.		Ceronitrat. Durch die
30′	2,20 „	6,10 V.	= 21°	Titration (16,8 ccm

H_2O_2 für je 2 ccm des noch 124 ccm betragenden Elektrolyten) wurden 10,416 g Ceronitrat ermittelt; wonach die Ausbeute **99,2%** beträgt.

Zusammenfassung der Resultate.

Bei der Elektrolyse eines Gemenges von Cero-, Lathan- und Didymnitrat bildet sich durch Entladung des

Anions — NO_3 an der Anode Cerinitrat, da nur Ceronitrat imstande ist, noch eine neue Ladung aufzunehmen. Wird eine Rückbildung des anodisch entstehenden Cerinitrats verhindert dadurch, dass man mit Diaphragma arbeitet, so entspricht die Ausbeute entweder der Theorie oder kommt ihr sehr nahe. Aus den ausgeführten Versuchen geht hervor, dass auch bei ziemlich hohen anodischen Stromdichten, z. B. 7 Amp, noch sehr gute Resultate erhalten werden, namentlich wenn die Lösung angesäuert oder erwärmt wird. Am nächsten kommen die Ausbeuten der Theorie, wenn mit der Stromdichte nicht über 3 Amp hinausgegangen wird. Bei keinem Versuch mit getrenntem Elektrolyten beträgt die Ausbeute weniger als 90%, die niedrigste wurde bei der Elektrolyse mit ND_{100} = 4 Amp beobachtet, sie beträgt hier nur 93%. Zur besseren Übersicht sind die Versuche in folgender Tabelle zusammengestellt.

Beschaffenheit der Lösung im Anodenraum.				ND_{100} an der Anode.	Angewendete		% Ausbeute.	Seite und Nummer des Versuches	
neutral	sauer	% $Ce(NO_3)_3$	t		Stromstärke	Spannung			
					0,17	2,4—2,6	99,35.	35.	2.
Neutral	—	10.	17.	0,5	0,17—0,16	2,5—2,7	99,64.		
					0,32—0,25	2,6—2,9	94,28.	36.	3.
„	—	10.	17.	1,0	0,38—0,30	2,8—3,05	95,40.		
					0,32—0,30	2,5—2,55	97,73.		
„	—	10.	17.	1,0	0,30—0,29	2,55—2,60	99,05.	36—38.	4.
					0,30—0,28	2,55—2,65	99,50.		
					0,70—0,55	3,4	99,74.	38.	5.
„	—	10.	17.	2,0	0,65—0,55	3,40—3,55	99,70.		
					0,62—0,53	3,65—3,70	100,00.	39.	6.
„	—	30.	17.	2,0	0,68—0,66	3,60—3,70	100,02.		
					0,98—1,00	5,7—5,6	99,56.		
„	—	30.	17.	3,0	0,98—1,03	5,55—5,60	96,40.	40.	7.
					1,05—1,01	5,55	99,61.		
					1,3	5,65—5,70	96,16.		8.
„	—	30.	17.	4,0	1,3	5,7	93,05.	41.	
„	—	30.	17—25.	7,0	2,1—2,4	8,9—8,45	94,54.	41.	9.
					2,1—2,0	5,3—5,2	97,44.		10.
„	—	30.	70—40.	7,0	2,35—2,05	5,0—5,15	98,17.	41.	
					1,0—0,91	3,75—3,95	100,0.		11.
—	sauer	30.	17.	3,0	1,0—0,90	3,95	100,0.	42.	
—	„	30.	17.	7,0	2,3—2,25	6,35—6,10	99,20.	42.	12.

Gewinnung reiner Cerpräparate aus dem elektrolytisch hergestellten Cerinitrat.

Das Gemenge von Lanthan-, Didym- und Cerinitrat, wie es bei den vollständig zu Ende geführten Versuchen erhalten wurde, benützte ich zur Gewinnung von reinem Cerdioxyd. Zu diesem Zwecke wurde die Lösung mit reinem Calciumkarbonat neutralisiert, zum Sieden erhitzt und zur fortwährenden Neutralisation kleinere Mengen von Calciumkarbonat hinzugegeben. Es zeigte sich dabei, dass so sämtliches Cer in Form des Dioxydes erhalten werden kann, denn in keinem der ausgeführten Fällungen enthielt das Filtrat noch Cer; auch ist der ausfallende Niederschlag stets völlig rein, denn die hier wie früher vorgenommenen Nachweise von La und den Didymkomponenten verliefen resultatlos. Diese Methode, das Cer, welches als Nitrat vorliegt, elektrolytisch zu oxydieren und das Cerinitrat durch Erhitzen seiner durch Calciumkarbonat stets neutral gehaltenen Lösung in die unlösliche Form des Cerdioxydhydrates überzuführen, ist der N. O. Witt'schen Fällungsmethode mit Ammonpersulfat*) mindestens gleich zu stellen; sie hat vor dieser Trennungsmethode noch den Vorzug, dass das ausfallende Cerdioxyd höchstens etwas Calciumkarbonat einschliessen kann, welches aber leicht durch Erwärmen des Niederschlages mit Essigsäure zu entfernen ist.

Für grössere Mengen von Gemischen des Cerinitrats mit Lanthan- und Didymnitrat ist jedoch diese Methode zu zeitraubend, es wurde dann zur Lösung Ammoniumnitrat hinzugegeben und nach dem bekannten Krystallisationsverfahren ein von Lanthan- nnd Didymnitrat freies Ceriammoniumnitrat erhalten.

Ausser diesen zur Gewinnung reiner Cerpräparate wiederholt betretenen Wegen wurden noch andere Methoden in kleinem Massstabe erprobt. Lässt man z. B. die berechnete Menge verdünnten Ammoniaks zu

*) Berichte: 33, 1. 1320.

der in Bewegung befindlichen Lösung langsam zutropfen, so kann bei sehr vorsichtigem Arbeiten ein reiner Niederschlag erhalten werden. In ähnlicher Weise gestaltet sich die Anwendung verdünnter Lösungen von Ammoniumoxalat und Natriumkarbonat. Die so erhaltenen Niederschläge waren jedoch äusserst voluminös und daher sehr schlecht zu filtrieren, so dass diese Art der Trennung von Ceriverbindungen von Lanthan und Didym keinen grossen praktischen Wert besitzt. — Da die Cerisalze durch Kaliumdichromat gefällt werden, Lanthan- und Didymsalze aber nicht, versuchte ich, ob sich diese besondere Eigenschaft der Cerisalze nicht zu einer Trennung des Cers von Lanthan und Didym verwerten lasse. Ich setzte daher zu einer neutralen Lösung eines Gemenges von Ceri- mit Lanthan- und Didymnitrat solange Kaliumdichromat, als noch Fällung eintrat und erhielt dadurch einen gelben, voluminösen Niederschlag, der sich jedoch nur schwer filtrieren und auswaschen liess. Zur Feststellung seiner Reinheit wurde er bei Gegenwart von Wassertoffsuperoxyd in Salpetersäure gelöst. Die Lösung von Chromi- und Ceronitrat wurde dann nahezu neutralisiert und daraus das Cer durch Oxalsäure als Oxalat gefällt. Der entstandene Niederschlag von Ceroxalat wurde abfiltriert, in Salpetersäure gelöst und das dadurch gebildete Nitrat durch wiederholtes Eindampfen mit Salzsäure in das Chlorid übergeführt. Die spektroskopische Betrachtung der sehr konzentrierten Cerochloridlösung ergab, dass die Lösung und mithin auch das ausgefallene Cerichromat vollkommen frei von Didym ist. — Die Trennung des Cers vom Chrom in dem Cerichromat lässt sich auch auf anderem Wege ausführen entweder nach G. Bricout*) „durch alleiniges Erhitzen mit Wasser oder schneller durch Erwärmen mit Alkalien.“ —

Wenn nun auch die Fällung des Cerinitrats mit Kaliumdichromat stets sofort, die Fällung mit verdünntem Ammoniak, Natriumkarbonat oder Ammoniumoxalat

*) Bericht 27,4 R 142.

mindestens nach zweimaliger Wiederholung die Gewinnung eines reinen Cermaterials gestattet, so sind diese Methoden für grössere Mengen doch nicht gut anwendbar, für ein praktisches Arbeiten muss man daher die Krystallisationsmethode anwenden. Die letzten Anteile des Cers werden dann aus der Mutterlauge durch Ammoniak fraktioniert gefällt.

Über einige Oxydationsreaktionen des Cerinitrats.

Die Cerisalze zeigen ganz allgemein stark oxydierende Eigenschaften, worüber sich in der Literatur nur wenige zerstreute Angaben finden. Am besten lassen sich diese Oxydationswirkungen der Cerisalze mit dem Cerinitrat zeigen, da von diesem Salz allein konzentrierte neutrale Lösungen hergestellt werden können. Fresenius führt z. B. in seiner qualitativen Analyse S. 152 die Oxydation der schwefligen Säure durch Cerisalze an, während andererseits die Oxydation des Alkohols zu Aldehyd eine allgemein bekannte Reaktion ist. Im folgenden sind nun einige Reaktionen angeführt, deren Beschreibung in der einschlägigen Literatur nicht aufgefunden werden konnte.

Verhalten von Manganosalzen gegen Cerinitrat: Setzt man zu einer neutralen Manganosulfatlösung Cerinitrat, so tritt sofort starke Dunkelfärbung ein und nach einiger Zeit entsteht ein hellbrauner Niederschlag, der jedoch rasch dunkelbraun wird. Ich setzte nun zu einer Lösung, welche 0,25 g Manganosulfat enthielt, solange Cerinitrat als noch Fällung eintrat, filtrierte und untersuchte den Niederschlag. Er enthielt neben Mangandioxyd auch etwas Cer. Das Filtrat hatte eine schwach rosa Farbe, die von Übermangansäure herzurühren scheint. Zur Prüfung des Filtrates auf etwa noch vorhandenes Mangan fällte ich dasselbe nach vorherigem Zusatz von Ammoniumchlorid mit Ammoniak, filtrierte den entstandenen Niederschlag, der das Cer enthält, und gab zu dem Filtrat Schwefelammonium. Das Ausbleiben einer

Fällung beweist, dass aus der Manganosulfatlösung durch Cerinitrat das Mangan quantitativ gefällt wird.

Um das Mitausfallen von Cer zu verhindern, wurde die Manganosulfatlösung, welche in 200 ccm 0,5 g des Mangansalzes enthielt, mit 5 Prozent konzentrierter Salpetersäure versetzt, auf 80° erwärmt und bis zur bleibenden Gelbfärbung Cerinitrat hinzugegeben. Auch in diesem Falle erfolgte quantitative Fällung des Mangans und zwar als cerfreies Mangandioxyd.

Die Versuche zeigen also, dass Manganlösungen durch Cerinitrat quantitativ gefällt werden; allerdings enthält der Niederschlag bei der Fällung aus neutraler Lösung etwas Cer, bei der Abscheidung aus einer etwa 5 Prozent konzentrierten Salpetersäure haltigen Lösung ist er aber cerfrei.

Es wurde auch das Verhalten neutraler und alkalischer Lösungen von Nickel, Kobalt und Blei gegenüber Cerinitrat studiert. In diesen Lösungen bringt jedoch Cerinitrat in der Kälte keine Fällung hervor, beim Erhitzen scheidet sich nur basisches Cerinitrat aus. Cyankalische Nickel- und Kobaltlösungen verhalten sich analog.

Gibt man zu Stannochlorid Cerinitrat, so tritt sofort Entfärbung des Cerinitrats ein, das Stannochlorid wird also leicht von Cerinitrat oxydiert.

Neutrale Lösungen von Cerisalzen werden durch Natriumthiosulfat gefällt*), in sauren Lösungen erfolgt keine Fällung, sondern sofortige Oxydation des Thiosulfates zu Sulfat und Entfärbung der Cerilösung. Auch Oxalsäure fällt neutrale oder nicht zu stark saure Cerilösungen in der Kälte als gelbes galleartiges Cerioxalat, in stark saurer Lösung findet dagegen auch hier Oxydation statt; es entwickelt sich unter Entfärbung der Lösung Kohlendioxyd.

Ferrosalze werden augenblicklich durch Cerinitrat in Ferrisalze übergeführt; Chromisalze werden dagegen selbst durch stark saure Cerilösungen nicht verändert.

Schwefelwasserstoff wird unter Schwefelabscheidung sofort oxydiert.

*) Fresenius, qualitative Analyse S. 152.

Auch auf metallisches Quecksilber wirkt Cerinitrat kräftig oxydierend ein. Schüttelt man nämlich Cerinitrat mit Quecksilber, so wird die gelbe Lösung von fein verteiltem Quecksilber zunächst trüb und undurchsichtig. Bei längerem Schütteln scheidet sich ein flockiger gelber Niederschlag aus, der unter Aufhellen der Flüssigkeit allmählich rein weiss wird. Beim Verdünnen der klaren Lösung mit Wasser entsteht wieder ein gelber, voluminöser Niederschlag, der bei längerem Stehen grau wurde. Er enthielt Quecksilber und wurde beim Betupfen mit Ammoniak schwarz, er besteht demnach aus einem basischen Merkuronitrat. Der weisse, beim Schütteln erhaltene Niederschlag bestand ebenfalls aus einem basischen Merkuronitrat, denn auch er wurde durch Ammoniak sofort geschwärzt. Demnach reduziert Quecksilber leicht Cerinitratlösungen unter Bildung von Merkuronitrat, das in der neutralen Lösung durch viel Wasser in basisches Merkuronitrat übergeführt wird.

Elektrolysen von Gemengen der Nitrate mit den Chloriden.

Die bis jetzt ausgeführten elektrolytischen Versuche haben gezeigt, dass das Ceronitrat durch die Elektrolyse quantitativ in Cerinitrat übergeführt wird, während das Cerochlorid nur zum geringen Teil Oxydation erfährt. Es erschien nun nicht unmöglich, dass die Oxydation der Chloride bei einem Zusatz der Nitrate bessere Resultate liefern würde. Es wurden daher verschiedene Gemenge der Nitrate mit den Chloriden in dem schon zu den früheren Versuchen benützten Apparat der Elektrolyse unterworfen. Die dabei auftretenden Erscheinungen bestanden in nichts anderem als einer kräftigen Chlorentwicklung, nie kam es zur Abscheidung basischer Cerisalze, auch war die Lösung nach der Elektrolyse nie besonders stark gelb gefärbt. Im allgemeinen blieben die Ausbeuten weit hinter denen zurück, die bei der Elektrolyse der reinen Chloride erhalten werden konnten; nur bei zwei Versuchen war die

Ausbeute eine bessere. Selbst bei der am besten verlaufenen Elektrolyse zeigte die Lösung nur schwache Gelbfärbung, sodass man annehmen kann, dass als Endprodukt im wesentlichen nur Cerichlorid erhalten wird. Für die ausserordentlich schwankenden Ergebnisse der Versuche lässt sich keine befriedigende Erklärung geben, doch ist sicher, dass bei den angewandten Spannungen sowohl Chlor- als auch NO_3-ionen entladen werden, dass es also sowohl zur Entstehung von Cerichlorid als auch von Cerinitrat kommt. Die entladenen Chlorionen wirken aber wahrscheinlich zersetzend auf das gebildete Cerinitrat ein.

Im folgenden begnüge ich mich mit der Anführung der einzelnen Versuche:

1. Versuch.

Als Anodenlösung benützte ich 90 ccm einer Chloridlösung, die 6,15% Cerochlorid enthielt, gemengt mit 30 ccm einer Nitratlösung, deren Gehalt an Ceronitrat 9,65 g pro 100 ccm betrug. Diese einzelnen Lösungen sind aquimolekular bezüglich ihres Gehaltes an Cerdioxyd. Als Kathodenlösung verwendete ich 10 prozentige Salzsäure.

A. ND_{100} 0,5 Amp. Abgeschiedenes Kupfer 0,0835.

0′	0,17 Amp	1,9 V.	Die Bestimmung der gebildeten
15′	0,17 „	2,55 V.	Ceriverbindung erfolgte wie bei
30′	0,17 „	2,65 V.	der Elektrolyse der Chloride:
45′	0,16 „	2,65 V.	Der Elektrolyt wurde neutrali-
60′	0,15 „	2,70 V.	siert mit Calciumkarbonat und

gekocht unter fortwährender Neutralisierung der hydrolytisch entstehenden Säure. Der Niederschlag wurde in Schwefelsäure bei Gegenwart von überschüssigem Wasserstoffsuperoxyd (1 ccm 0,01 g CeO_2) gelöst und der Überschuss des Reduktionsmittels zurücktitriert. Für diesen Versuch wurden 3,25 ccm H_2O_2 gebraucht. Es sind also 3,25 . 0,01 0,0325 g Cerdioxyd ausgefällt worden. Da 1 Ampèrestunde 6,4 ausscheiden würde, bei der Elektrolyse aber nur $\frac{0{,}0835}{1{,}18}$ Ampèrestunden ange-

wendet wurden, beträgt die Ausbeute nur $100 . 0{,}0325 . \frac{1{,}10}{0{,}0835 . 6{,}4} = 7{,}2\%$.

B. $ND_{100} = 1$ Amp.

0′ 0,32 Amp 3.9 V. Abgeschiedenes Kupfer = 0,1780 g.
15′ 0,32 „ 3,9 V. Gebrauchtes Wasserstoffsuper-
30′ 0.32 „ 3,9 V. oxyd = 9,15 ccm Ausbeute = **7,7%**.

C. $ND_{100} = 2$ Amp.

0′ 0,65 Amp 3,40 V. Cu = 0,325 g.
15′ 0,65 „ 3,40 V. Zur Titration verwendetes H_2O_2 =
30′ 0,65 „ 3,45 V. 8,25 ccm. Ausbeute = **4,8%**.

2. Versuch.

Die Anodenlösung bestand diesmal aus gleichen Teilen der Nitrate und Chloride; als Kathodenflüssigkeit verwendete ich wieder 10 prozentige Salzsäure.

A. $ND_{100} = 0{,}5$ Amp.

0′ 0,17 Amp 2,9 V. Die Anodenlösung war ziemlich
30′ 0,16 „ 3,05 V. stark gelb gefärbt, das im
60′ 0,15 „ 3,05 V. Voltameter ausgefällte Kupfer wog 0,1865 g. Der durch das übliche Verfahren erhaltene Niederschlag von Cerdioxyd verbrauchte bei der Titration 70,8 ccm Wasserstoffsuperoxyd; demnach beträgt die Ausbeute **71,2%**

B. $ND_{100} = 1$ Amp.

0′ 0,34 Amp 2,75 V. Cu = 0,1309 g.
15′ 0,34 „ 2,75 V. Verbraucht wurden 2,9 ccm H_2O_2.
30′ 0,34 „ 2,95 V. Ausbeute **4,3%**.

C. $ND_{100} = 2$ Amp.

0′ 0,64 Amp 3,75 V. Cu = 0,4050 g.
15′ 0,60 „ 3,80 V. Zur Anwendung gelangten bei
30′ 0,60 „ 3,90 V. der Titration 52,65 ccm H_2O_2.
Ausbeute **24%**.

3. Versuch.

Die Anodenlösung enthielt nur 30 ccm der Chloridlösung und 90 ccm der Nitratlösung; es überwog also

das Nitrat. Wie beim 2. und 3. Versuch wurde auch hier 10prozentige Salzsäure benützt.

A. $ND_{100} = 0{,}5$ Amp.

0′	0,17 Amp	2,7 V.		$Cu = 0{,}1425$ g.
40′	0,17 „	2,95 V.		
50′	0,40 „	2,95 V.	wieder er-	Gebrauchtes $H_2O_2 =$
	0,17 „	2,60 V.	niedrigt auf	3,8 ccm.
75′	0,16 „	2,60 V.		Ausbeute = **5,1**%.

B. $ND_{100} = 1$ Amp.

0′	0,32 Amp	3,8 V.	$Cu = 0{,}1600$ g.
15′	0,32 „	3,85 V.	Verwendetes $H_2O_2 = 8{,}6$ ccm.
30′	0,32 „	3,85 V.	Ausbeute = **10**%.

C. $ND_{100} = 2$ Amp.

0′	0,65 Amp	3,7 V.	Abgeschiedenes Kupfer = 0,2180 g.
15′	0,65 „	3,7 V.	Verbrauchtes $H_2O_2 = 52{,}6$ ccm.
30′	0,65 „	3,7 V.	Ausbeute = **44**%.

Elektrolysen des Sulfates.

Bei diesen Versuchen benützte ich reines Cerosulfat, da die verschiedene Löslichkeit von Cer-, Lanthan- und Didymsulfat doch nur die Anwendung von Lösungen gestattet, die neben Cerosulfat nur wenig Lanthan- und Didymsulfat enthalten. Auch wurden die Elektrolysen des Cerosulfates nicht ausgeführt, um eventuell Trennungsmethoden aufzufinden, sondern nur um die Oxydationsbedingungen desselben festzustellen, da Cerisulfat bei manchen Anwendungen dem Cerinitrat vorzuziehen ist.

Zur Herstellung des reinen Cerosulfats verwendete ich das aus 400 g Ceriammoniumnitrat gewonnene Cerokarbonat, welches in verdünnter Schwefelsäure (104 g konzentrierte Schwefelsäure wurden auf 2 l verdünnt) gelöst wurde. Die dadurch erhaltene Lösung war vollkommen farblos und neutral; bei längerem Stehen schied sich aus ihr eine kleine Menge eines krystallinischen Niederschlages aus, der aus wasserhaltigem Cerosulfat besteht. Die Titration der Cerosulfatlösung ergab nach der von Knorre'schen Methode einen Gehalt von 8,9%.

Die Elektrolysen wurden in gleicher Weise wie beim Chlorid und Nitrat ausgeführt; zur Bestimmung der durch die Elektrolyse gebildeten Cerisulfatmenge wurde mit einer Wasserstoffsuperoxydlösung ausgeführt, von der 1 ccm 0,01 g Cerosulfat entsprach.

1. Versuch.

$ND_{100} = 1$ Amp. Im Anodenraum befanden sich 120 ccm der Cerosulfatlösung, im Kathodenraum 10prozentige Schwefelsäure.

0′ 0,35 Amp 7,0 V. t = 15°. Während des Versuches
20′ 0,43 „ 6,7 V. = 17°. wurde an beiden Elek-
35′ 0,55 „ 6,5 V. = 19°. troden kräftige Gasentwicklung bemerkt. An der Anode hatte sich auch ein Überzug eines gelben, krystallinischen Niederschlages gebildet. Die Lösung im Anodenraum, von der 10 ccm in den Kathodenraum diffundiert waren, war schwach gelb gefärbt und reagierte sauer. Dieser sauren Reaktion muss auch die Verminderung des Widerstandes und die damit zusammenhängende Steigung der Stromstärke zugeschrieben werden. — Durch Abspülen des Niederschlages von der Anode wurde das Volum der Lösung von 110 auf 130 ccm erhöht. Je 10 ccm dieser Lösung wurden titriert. Dabei verbrauchte ich je 2,4 ccm Wasserstoffsuperoxyd, wonach $13 \cdot 0{,}024 = 0{,}312$ g Cerosulfat oxydiert wurden. Da 0,4135 g Kupfer im Voltameter abgeschieden wurden, 1 Ampèrestunde (1.18 g Kupfer entsprechend theoretisch aber 16,59 g Cerosulfat in Cerisulfat überführt, beträgt die Ausbeute nur $\frac{100 \cdot 0{,}312 \cdot 1{,}18}{0{,}4135 \cdot 16{,}59} = 5{,}4\%$.

2. Versuch.

$ND_{100} = 0{,}25$ Amp. Ich versuchte nun, durch einen Zusatz von 5% Schwefelsäure zur Anodenlösung, eine bessere Ausbeute zu erhalten. Die Gasentwicklung an

0′ 0,09 Amp 2,6 V. der Anode war auch wirklich
20′ 0,09 „ 2,7 V. sehr gering, Ausscheidungen
45′ 0,09 „ 2,7 V. auf der Anode traten ebenfalls nicht auf.

Cu 0,0×5 g. Zur Titration von je 10 ccm des 130 ccm betragenden Elektrolyten wurden 6,8 ccm H_2O_2 verbraucht. Die Ausbeute beläuft sich demnach zu **71,25%**, sie ist also weit höher als beim 1. Versuch.

3. Versuch.

Da beim 2. Versuch nicht nur eine saure Lösung angewendet worden war, sondern auch eine weit niedrigere Stromdichte als beim 1. Versuch, so konnte die hohe Ausbeute auch zum grössten Teil durch den letzten Umstand bedingt sein. Ich wiederholte daher den 2. Versuch **mit einer Stromdichte von 1 Ampère.**

0′ 0,34 Amp 3,4 V. Die Spannung war hier also
15′ 0,34 „ 3,4 V. wesentlich geringer als beim
30′ 0,34 „ 3,4 V. 1. Versuch. **Zur Bestimmung** der Ausbeute wurde das im Voltameter ausgeschiedene Kupfer gewogen. Das Gewicht desselben betrug 0,2690 g und je 10 ccm des auf 160 ccm verdünnten Elektrolyten titriert. Da 15,6 ccm Wasserstoffsuperoxyd verbraucht worden, beträgt die Ausbeute **66%**. Die bessere Oxydation des Cerosulfates ist also allein dem Zusatz der Schwefelsäure zuzuschreiben.

Zur Kontrolle elektrolysierte ich den Rest der Cerosulfatlösung; es waren dies noch 140 ccm.

0′ 0,34 Amp 4 V. Abgeschiedenes Kupfer 0,2540 g
15′ 0,27 „ 4,3 V. entsprechend 3,317 g Cerosulfat.
30′ 0,26 „ 4,45 V. Vom Anodenraum waren 6 ccm in den Kathodenraum diffundiert. Ich verdünnte den Elektrolyten wieder auf 140° und titrierte je 10 ccm. Dadurch wurde eine Zunahme von 2,254 g Cerosulfat, welche oxydiert worden waren, konstatiert. Es ergibt **sich so eine Ausbeute von 63,1%.**

4. Versuch.

Die gute Wirkung des Zusatzes von 5% Schwefelsäure veranlasste mich, diesen Zusatz um weitere 5% zu erhöhen, sonst blieb alles ungeändert.

0′ 0,3 Amp 3,1 V. Cu — 0,23 g entsprechend 3,24 g C_2
15′ 0,28 „ 3,2 V. $(SO_4)_3$. Durch die Titration wurden
30′ 0,28 „ 3,2 V. 2,16 g ermittelt, woraus sich die Ausbeute zu **66,66%** berechnet.

Auch hier wurde die Elektrolyse mit dem noch 110 ccm betragenden Elektrolyten fortgesetzt
0′ 0,33 Amp 3,2 V. Im Voltameter wurden 0,2175 g Kupfer
15′ 0,33 „ 3,25 V. abgeschieden, was 3,05 g Cerosulfat
30′ 0,30 „ 3,30 V. entspricht. Durch die Titration wurden 1,98 g (für je 5 ccm 18 ccm Wasserstoffsuperoxyd) gefunden. Die Ausbeute kommt daher der bei der vorigen Elektrolyse erhaltenen sehr nahe, sie beträgt **64,90%**.

Der Versuch zeigt demnach, dass die Ausbeute durch Erhöhung des Schwefelsäurezusatzes nur ganz unwesentlich erhöht wird.

5. Versuch.

Cerosalze werden in saurer Lösung durch Bleisuperoxyd[1]) sehr rasch, wenn auch nicht quantitativ,[2]) oxydiert. Es lag daher nahe, eine Elektrolyse mit einer Bleianode auszuführen, so dass das während der Elektrolyse entstehende Bleidioxyd als Sauerstoffüberträger benützt würde. Die nun folgenden Versuche, welche unter Benützung einer Blei- bezw. Bleidioxydanode mit verschiedenen Schwefelsäurezusätzen und verschiedenen Stromdichten unternommen wurden, bestätigten jedoch die Vermutung, dass dadurch die Ausbeute erhöht werden könnte, nicht. Zunächst elektrolysierte ich mit einer Stromdichte von 1 Ampère und verwendete als Anodenflüssigkeit 120 ccm Cerosulfatlösung mit 5% Schwefelsäurezusatz.
0′ 0,34 Amp 3,85 V. Wie bei allen bis jetzt ausgeführten
15′ 0,35 „ 3,70 V. Elektrolysen der Sulfate trat auch
35′ 0,34 „ 3,80 V. hier an der Anode, an der sich ein brauner Überzug von Bleidioxyd gebildet hatte, Gasentwicklung auf. Das Gewicht des im Voltameter zur

[1]) Gibbs.
[2]) v. Knorre 33,2. S. 1924.

Ausscheidung gelangten Kupfers betrug 0,3095 g. Es hätten also 4,351 g Cerosulfat oxydiert werden müssen; statt dessen wurden 2,4 g gefunden, da zur Titration von je 5 ccm des Elektrolyten je 10 ccm Wasserstoffsuperoxyd verbraucht wurden. Die Ausbeute berechnet sich also zu **55,2** %; sie ist also geringer als bei Anwendung einer Platinanode.

6. Versuch.

ND_{100} = 1 Amp. Zur Anodenlösung wurden 10 % Schwefelsäure zugesetzt, als Anode wieder eine Bleisuperoxydanode benützt.

0′ 0,32 Amp 3,5 V. Cu = 0,3290 g.
15′ 0,36 „ 3,4 V. Zur Titration von je 5 ccm der
30′ 0,35 „ 3,5 V. Anodenlösung mussten 12,5 ccm Wasserstoffsuperoxyd angewendet werden. Die Ausbeute beträgt **64,83** %.

7. Versuch.

ND_{100} = 1 Amp. Für diesen Versuch erhöhte ich den Zusatz an Schwefelsäure auf 20 Prozent und benützte wieder eine Bleianode.

0′ 0,35 Amp. 3,0 V. Das abgeschiedene Kupfer wog 0,1990 g,
15′ 0,32 „ 3,1 V. diesem entsprechen 2,808 g Cero-
30′ 0,32 „ 3,1 V. sulfat. Durch die Titration (7,9 ccm H_2O_2 für je 5 ccm des Elektrolyten) wurden 1,9 g gefunden. Dadurch ergibt sich die Ausbeute zu **68** %.

Der Rest der Lösung, 110 ccm, wurde weiter elektrolysiert. Die Ausbeute wurde dabei zu **59,60** % ge-
0′ 0,32 Amp. 3,4 V. funden. Das ausgeschiedene Kupfer
15′ 0,33 „ 3,4 V. wog 0,2680 g, während zur Titration
30′ 0,35 „ 3,4 V. von je 5 ccm der Lösung 18,0 ccm Wasserstoffsuperoxyd nötig waren.

8. Versuch.

Bei der folgenden Elektrolyse benützte ich dieselbe Lösung und dieselben Elektroden wie beim 7. Versuch, ich erhöhte nur die Stromdichte und zwar auf 2 Amp.

Die Ausbeute war jedoch eine schlechte, sie belief sich nur auf **48,6** %.

0′ 0,65 Amp 3,8 V. Zur Berechnung der oben angegebenen
15′ 0,64 „ 3,8 V. Ausbeute dienten nachstehende Zahlen:
30′ 0,62 „ 3,7 V. Cu = 0,6650 g.

Zur Titration von je 5 ccm des 120 ccm betragenden Elektrolyten waren 18,9 ccm erforderlich.

9. Versuch.

ND_{100} = 1 Amp. Als Anodenflüssigkeit verwendete ich 120 ccm Cerosulfatlösung mit einem Gehalt von 30,4 % Schwefelsäure. Die angewendete Schwefelsäure ist die best leitende, der Widerstand sank jedoch im Vergleich zu dem im 7. Versuch beobachteten nicht bedeutend.

0′ 0,32 Amp 2,8 V. t = 36.° Cu = 0,2135 g gleich 3,00 g
15′ 0,32 „ 2,8 V. 32.° Cerosulfat, während durch
30′ 0,32 „ 2,8 V. 24.° die Titration, für je 5 ccm des Elektrolyten 9,0 ccm H_2O_2 nötig waren, 21,6 g gefunden wurden. So ergibt die Rechnung eine Ausbeute von **72** %.

Bei der Fortsetzung der Elektrolyse verminderte sich die Ausbeute von **65,32** %. Dabei wurden folgende Stromstärken und Spannungen gemessen:

0′ 0,33 Amp 2,9 V.
15′ 0,32 „ 2,8 V.
30′ 0,32 „ 2,8 V. während das Gewicht des Kupfers 0,2280 g betrug und bei der Titration 18,1 ccm Wasserstoffsuperoxyd verbraucht wurden.

10. Versuch.

ND_{100} = 2 Amp Lösung und Elektroden wie im 9. Versuch.

0′ 0,65 Amp 3,0 V. t = 38.° Cu = 0,587 g.
15′ 0,64 „ 3,0 V. = 36.° Gebrauchtes Wasserstoffsuper-
30′ 0,63 „ 3,1 V. = 2.8° oxyd = 22,85 ccm. Ausbeute = **65,4** %.

Auch hier war die Ausbeute beim Weiterelektrolysieren der Lösung, welche nur noch 110 ccm betrug,

geringer, nämlich nur 53,7 %. Die dabei gemessene Stromstärke und Spannung war:

0′ 0,63 Amp 3,1 V. t = 20° Cu = 0,6125 g.
15′ 0,62 „ 3,1 V. Verbrauchtes H_2O_2 = 43,85 ccm.
30′ 0,62 „ 3,2 V. = 17°.

Zusammenfassung der Resultate.

Bei der Elektrolyse neutraler Cerosulfatlösungen wird das an der Anode entladene SO_4ion nur zu geringem Teil benützt, um das Cerosulfat in das Cerisulfat überzuführen. Es findet vielmehr Zerfall des SO_4ions in SO_3 und O, der entweicht, statt. Bei Gegenwart von Schwefelsäure wird dagegen über zwei Drittel des Cerosulfates oxydiert. Durch Vermehrung des Schwefelsäurezusatzes vermehrt sich die Ausbeute nur wenig, sie sinkt dagegen beträchtlich bei Erhöhung der Stromdichte. Bei Anwendung einer Bleianode, die bessere Ausbeute versprach, ist die Ausbeute mit 5 und 10 % Schwefelsäurezusatz sogar kleiner als bei Benützung einer Platinanode; dagegen sind die Ausbeuten bei 20 und mehr Prozent Schwefelsäurezusatz auch bei 2 Amp Stromdichte an der Anode noch sehr gute. Zur besseren Orientierung über die einzelnen Versuche diene folgende Tabelle:

% Schwefelsäurezusatz	Stromdichte an der Anode	Angewendete Stromstärke	Angewendete Spannung	Anode	% Ausbeute	Nummer und Seite des Versuchs	
—	1,0	0,35—0,55	7,0—7,65	Platin	5,4	1.	52.
5.	0,25	0,09	2,6—2,7	„	71,25	2.	52—53
„	1,0	0,34 0,34—0,26	3,4 4,0—4,45	„	66,0 63,1	3.	53.
10.	1,0	0,30—0,28 0,33—0,30	3,1—3,2 3,2—3,3	„	66,66 64,90	4.	54.
5.	1,0	0,34—0,35	3,85—3,70	Blei Bleidioxyd	55,20	5.	54—55
10.	1,0	0,32—0,36	3,5—3,4	Bleidioxyd	64,83	6.	55.
20.	1,0	0,35—0,32 0,32—0,35	3,0—3,1 3,4	„	68,0 59,60	7.	55.
„	2,0	0,65—0,62	3,8—3,7	„	48,60	8.	56.
30,4	1,0	0,32 0,33—0,32	2,9—2,8 2,8	„	72,0 65,32	9.	56.
„	2,0	0,65—0,63 0,63—0,62	3,0—3,1 3,1—3,2	„	65,40 53,70	10.	56—57

Bei einer Reihe von Versuchen, die im hiesigen Laboratorium von Moest und anderen ausgeführt wurden und die die Oxydation von organischen Verbindungen durch die Elektrolyse bei Gegenwart von Cerosulfat zum Zwecke hatten, wurden nahezu quantitative Resultate erhalten. Es wurde daher versucht, solche Elektrolysen auch auf anorganischem Gebiete auszuführen und z. B. die Herstellung von Schwefelsäure durch Elektrolyse von schwefliger Säure bei Gegenwart von Cerosulfat zu bewerkstelligen. Deshalb wurden saure Cerosulfatlösungen elektrolysiert und während der Elektrolyse ein Schwefeldioxydstrom eingeleitet, so dass die Lösung stets farblos blieb.

1. Versuch.

Die angewendete Lösung enthielt in 25,2 ccm 18,2 ccm N. Schwefelsäure oder 0,34 % Schwefelsäure und 2,5% Cerosulfat. Nach einviertelstündiger Elektrolyse mit 2 Amp. bei 4 V. ohne Diaphragma hatte reichliche Schwefelabscheidung stattgefunden; der Gehalt an Säure betrug jetzt 21,6 ccm N. Schwefelsäure entsprechend einer Zunahme von (21,6 — 18,2) . 0,049 = 0,1666 g Schwefelsäure für 25 ccm des Elektrolyten oder 1,666 g für den gesamten, 250 ccm betragenden Elektrolyten. Die im Voltameter ausgeschiedene Kupfermenge ergab sich zu 1,4570 g. Theoretisch hätten also nach der Gleichung $Cu : H_2SO_4 = 1{,}457 : x$ 2,25 g Schwefelsäure gebildet werden müssen. Demnach berechnet sich die Ausbeute zu 75 %.

2. Versuch

Zur Vermeidung der starken Schwefelabscheidung wurde die Elektrolyse mit einer Tonzelle als Diaphragma wiederholt. Dadurch stieg natürlich der Widerstand des Elektrolyten, so dass nur eine Stromstärke von 1,3 Amp bei 5,3 V. zur Anwendung gelangte.

Zu Beginn der Elektrolyse enthielt die Lösung pro 25 ccm 19,0 ccm N. Schwefelsäure, d. s. 3,72 %; nach Beendigung derselben aber 19,8. Es hatten sich also

(19,8—19) . 0,049 . 10 = 0,392 g Schwefelsäure gebildet. Da im Voltameter 0,677 g Kupfer ausgeschieden wurden, entsprechend 10,46 g Schwefelsäure. Die Ausbeute beträgt demnach $\frac{100 \cdot 0{,}392}{10{,}46} = 37{,}4$ %.

3. Versuch.

In der Hoffnung, durch Anwendung geringerer Stromdichten eine bessere Ausbeute zu erhalten, elektrolysierte ich 200 ccm einer 3,2 % Cerosulfatlösung mit einem Gehalt von 5,2 % Schwefelsäure (26,7 ccm N. Schwefelsäure in 25 ccm des Elektrolyten) bei einer Stromdichte von etwa 1 Amp.

0′ 0,35 Amp 2,5 V. Abgeschiedenes Kupfer = 0,6140 g
30′ 0,40 „ 2,3 V. gleich 0,95 g. Schwefelsäure.
60′ 0,40 „ 2,3 V. Durch die Titration (gebraucht wurden für 25 ccm des Elektrolyten 27,6 ccm N. Na O H) wurde eine Zunahme von 0,353 g Schwefelsäure ermittelt. Dies ergibt eine Ausbeute von **37,2** %.

4. Versuch.

Die Ausbeuten von Versuch 2 und 3 stimmen gut überein; die geringe Ausbeute im 2. Versuch hat ihren Grund also nicht in der hohen Stromdichte, wie auch der folgende Versuch ergibt, bei dem die Elektrolyse mit derselben Lösung einmal mit sehr hoher Stromdichte (9—10 Amp.) und ein andermal mit geringerer Stromdichte (nur 6 und 3—4 Amp) ausgeführt wurde. Der Elektrolyt enthielt wie sonst 3,2 % Cerosulfat, jedoch einen sehr hohen Schwefelsäurezusatz, nämlich 30,9 %, wodurch der Widerstand der Lösung sehr verringert wurde.

0′ 3,15 Amp 4,8 V.
30′ 3,75 „ 4,6 V.
60′ 4,50 „ 4,4 V. Da sich nun kleine Gasblasen an der Kathode des Voltameters zeigten, wurde die Elektrolyse unterbrochen und das Kupfer gewogen. Es wog 3,954 g. Das abgeschiedene Kupfer wurde dann vom Platinblech gelöst und mit etwas geringerer Stromdichte weiter elektrolysiert.

60′ 3,75 Amp. 4.0 V. Das jetzt abgeschiedene Kupfer wog
90′ 4,30 „ 3,9 V. noch 1,2 g; die Gesamtmenge betrug demnach 5,154 g entsprechend 7,967 g Schwefelsäure. Je 10 ccm des Elektrolyten wurden nach dem Kochen bis zum Verschwinden des Schwefeldioxydgeruchs titriert. Verbraucht wurden 69 ccm N. Natriumhydroxyd, während zu Anfang der Elektrolyse nur 63 ccm erforderlich gewesen waren. Die Zunahme an Schwefelsäure in dem 200 ccm messenden Elektrolyten beträgt demnach 20 . 6 . 0,049 = 5,88 g und die Ausbeute beläuft sich zu **73,75** %.

Mit dem Rest der Lösung, 180 ccm, wurde mit ND_{100} = 6 Amp die Elektrolyse fortgesetzt. Nach 1 Stunde war jedoch wieder Gasentwicklung an der
0′ 2,0 Amp 3,60 V. Kathode des Kupfervoltameters auf-
30′ 2,0 „ 3,55 V. getreten, sodass die Stromdichte erniedrigt werden musste.

60′ 2,1 „ 3,45 V. Cu = 5,164 g gleich 7,982 g
1,5 „ 3,00 V. Schwefelsäure. Da zur Titration des
90′ 1,5 Amp. 3,0 V. Elektrolyten für je 5 ccm statt
150′ 1,5 „ 3,0 V. 34,5 ccm 37,1 ccm N. Natriumhydroxyd verbraucht wurden, berechnet sich die wirklich gebildete Schwefelsäure zu $2{,}6 \cdot \frac{180}{5} \cdot 0{,}049 = 4{,}5864$ g und die Ausbeute zu 4,5864 . 100 : 7,982 = **48** %.

Mit den noch verbleibenden 170 ccm wurde die Elektrolyse mit noch niedrigerer Stromdichte fortgesetzt, wobei eine ausserordentlich gute Ausbeute erhalten wurde.

0′	1,1	Amp	3,3 V.	
1h	1,3	„	2,9 V.	
2h	1,5	„	2,7 V.	Gasentwicklung an der Voltameterkathode. Cu = 3,495 g.
0′	1,0	„	3,3 V.	
30′	1,3	„	2,9 V.	
1h 15′	1,35	„	2,9 V.	
2h 15′	1,35	„	2,9 V.	Das Kupfer an der Kathode des Voltameters war etwas schwam-

mig geworden, es wurde daher gewogen, G — 3,704 g, und von der Kathode abgelöst.

0′	1,3	Amp	3,3 V.
1h	1,3	„	3,3 V.
2h	1,3	„	3,3 V.
2h 30′	1,3	„	3,3 V.

Das zuletzt abgeschiedene Kupfer wog 3,794 g; im ganzen waren also 10,993 g ausgefällt worden entsprechend 17 g Schwefelsäure, welche nach der Theorie entstehen müssten. Die Titration von je 5 ccm des Elektrolyten erforderte nun 45,9 ccm N. Natriumhydroxyd gegenüber 37,1 ccm zu Beginn der Elektrolyse. Der Gehalt der Lösung an Schwefelsäure hat folglich um $(45{,}9 + 37{,}1) \cdot 0{,}049 \cdot \frac{170}{5}$ = 14,66 g zugenommen, so dass die Ausbeute $\frac{100 \cdot 14{,}66}{17}$ = **86,40** % beträgt.

Die Resultate der vorhergehenden vier Versuche ergeben, dass die Oxydation des Schwefeldioxydes durch die Elektrolyse seiner Lösung bei Gegenwart von Cerosulfat in einzelnen Fällen eine sehr gute ist. Bei Benützung nicht getrennter Elektrolyten erfolgt reichliche Schwefelabscheidung durch Reduktion des Schwefeldioxydes an der Kathode und Einwirkung des gebildeten Schwefelwasserstoffs auf das im Überschuss vorhandene Schwefeldioxyd. Diese Schwefelabscheidung, sowie eventuelle Bildung von Polythionsäuren ist jedoch ohne Einfluss auf die Ausbeute, solange Schwefeldioxyd im Überschuss ist. Bei Anwendung eines Diaphragmas erfolgt keine Schwefelabscheidung, es erhöht sich jedoch dadurch der Widerstand des Elektrolyten bedeutend. Die Ausbeute wird auch nicht besser, sie ist sogar in einzelnen Fällen sehr viel kleiner als bei dem Versuch ohne Diaphragma. Mit der Erniedrigung der Stromdichte steigt die Ausbeute nicht immer, wie bei der letzten Elektrolyse des vierten Versuches, bei der Mehrzahl der Versuche ist die Ausbeute sogar mit Erniedrigung der Stromdichte gesunken. Aus den Ergebnissen der ein-

zelnen Elektrolysen lässt sich daher nicht mit Bestimmtheit behaupten, welche Stromdichte für die Ausbeute am günstigsten ist, doch ist sicher, dass die Ausbeute um so grösser wird, je höher die Konzentration der Lösung an Schwefelsäure zu Anfang des Versuches ist.

Ueber einige elektromotorische Messungen.

Da die elektrolytische Oxydation ein anodischer Vorgang ist und für den Eintritt dieser Oxydation eine bestimmte, für die betreffende Verbindung charakteristische anodische Spannung aufzufinden ist, bestimmte ich im folgenden die Oxydationsspannungen von Cerochlorid, Cerosulfat und Ceronitrat. Diesen Oxydationsspannungen kommen die Potentiale der entsprechenden Ceriverbindungen sehr nahe. Da diese Potentiale für die Beurteilung der oxydierenden Wirkung massgebend sind, so wurde auch die Messung der Potentiale von Cerinitrat und Cerisulfat ausgeführt.

A. Bestimmung der Oxydationsspannungen.

Als Ausgangsmaterial der zu diesen Messungen notwendigen reinen Cerosalze wurde das aus reinem Ceriammoniumnitrat hergestellte Cerokarbonat benützt. Ceriammoniumnitrat wurde in salpetersäurehaltigem Wasser gelöst, die Lösung von Cerinitrat durch Wasserstoffsuperoxyd reduziert und mit Natriumkarbonat gefällt. Der Niederschlag wurde abfiltriert, bis zum Verschwinden der Nitratreaktion ausgewaschen und das so erhaltene reine Cerokarbonat zur Herstellung des reinen Cerosalzes in der betreffenden Säure gelöst. Die Bestimmung des Gehaltes dieser Lösungen an der Ceroverbindung erfolgte, wie früher, nach von Knorre. So wurde für die Ceronitratlösung ein Gehalt von 27,04 % Ce $(NO_3)_3$ und für die Cerochloridlösung ein Gehalt von 12,25 % Ce Cl_3 ermittelt. Die Cerosulfatlösung enthielt pro 100 ccm 3,2 g $Ce_2(SO_4)_3$, sie schied jedoch wiederholt Krystalle von $Ce_2(SO_4)_3$ 8 H_2O ab, so dass

der Gehalt der Cerosulfatlösung nach drei Tagen nur mehr 2,16% betrug; doch fanden auch aus dieser Lösung noch Abscheidungen statt, sodass schliesslich die Lösung nur mehr 1,73% $Ce_2(SO_4)_3$ enthielt. Dazu ist zu bemerken, dass diese Messungen im Sommer ausgeführt wurden und dass es mir bei der gerade herrschenden Temperatur von durchschnittlich 20—23 °C nicht gelang, höher prozentige, neutrale Cerosulfatlösungen herzustellen.

Zur Bestimmung der Oxydationsspannungen sollten wo möglich molekulare Lösungen oder doch solche, deren Gehalt zu dem einer molekularen Lösung in einem einfachen Verhältnis steht, benützt werden. Die vorhandenen Lösungen mussten daher entsprechend verdünnt werden. So wurde aus der Ceronitratlösung mit 27,04 % eine halbnormale Lösung mit 16,3 % gemacht, da die molekulare Ceronitratlösung, welche also das Gramm-Molekül im Liter gelöst enthält und als normale Lösung bezeichnet wird, 32,6 g Ceronitrat in 100 ccm enthalten musste. Aus der Cerochloridlösung mit 12,25 % konnte erst nach vorherigem Eindampfen und darauf folgender geeigneter Verdünnung ebenfalls eine halbnormale Lösung mit einem Gehalte von 12,325 g Cerochlorid in 100 ccm hergestellt werden, während die vorhandene Cerosulfatlösung nur für eine $^1/_{40}$ normale Lösung genügt, welche 1,42 g Cerosulfat in 100 ccm enthalten muss.

Diese Lösungen wurden nun zur Bestimmung der zur Oxydation der Cerosalze notwendigen Spannung benützt. Die Messung des anodischen Potentiales wurde nach Ostwald mit Hilfe der Normalelektrode durchgeführt, d. h. es wurde die elektromotorische Kraft der Kombination: Platin (Cerosalz-Calomel) Quecksilber bestimmt und daraus die unbekannte Oxydationsspannung des Cerosalzes berechnet, da ja nach den Arbeiten Ostwalds das Potential der Normalelektrode bekannt ist.

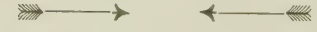
Als Elektrolytbehälter diente bei diesen Messungen ein Glasgefäss, welches mit der Normalelektrode durch ein mit $^1/_{10}$ normalem Kaliumchlorid gefülltes Kapillarrohr in Verbindung stand. Als Kathode verwendete ich einen

dicken, in ein Glasrohr eingeschmolzenen Platindraht, dessen freies Ende spiralig zusammen gerollt war; sie befand sich in einer kleinen Tonzelle. Als Anode endlich benützte ich ein kleines Platinblech von ungefähr 1,5 qcm Oberfläche.

Die Bestimmung der E. M. K. der Kombination Platin (Cerosalz-Calomel) Quecksilber erfolgte nach der Ostwald'schen Kompensationsmethode, d. h. es wurde dieser E. M. K. eine gleich grosse, messbare Spannung entgegengeschaltet. Zur Kompensation standen vier Elementchen mit je ungefähr 1 Volt zur Verfügung, sowie ein fünftes Element, dessen Spannung durch einen 1000 Ω Widerstand in Intervallen von hunderteln Volt benützt werden konnte. Die vier kleinen Elementchen hatten eine Spannung von 0,9980 bezw. 0,9944, 0,9495 und 1,0009 V, während die Spannung des fünften Elementes ebenfalls 1,0009 V betrug.

Wurde nun durch die Elektrolyten ein sehr schwacher Strom geschickt, so trat bei Cerochlorid und Cerosulfat nur Gasentwicklung ein, die sich mit zunehmender Stromstärke vermehrte, bis schliesslich ein Punkt erreicht wurde, bei dem sich die Lösung schwach gelb färbte. Es war also Oxydation der Ceroverbindung eingetreten; die bei diesem Punkte ermittelte Spannung um das Potential der Normalelektrode erhöht ist demnach gleich der Oxydationsspannung des Cerosalzes, da in der Kombination Platin (Cerosalz-Calomel) Quecksilber der positive Strom einerseits vom Platin zum Cerosalz, andererseits vom Quecksilber zum

Pt (Cerosalz-Calomel) Hg.



Calomel verläuft. Die gemessene Spannung entspricht also der Differenz dieser beiden Potentiale. Bei dem Cerochlorid und Cerosulfat musste die Stromstärke auf 0,06 bezw. 0,1 Amp erhöht werden, damit Oxydation erfolgte, während beim Nitrat und der schwefelsauren Cerosulfatlösung schon mit den schwächsten, zur Verfügung stehenden Stromstärken der Eintritt der Gelbfärbung beobachtet werden konnte.

Messung der Oxydationsspannung der $\frac{n}{2}$ $CeCl_3$lösung.

Angewendete Stromstärke	Gemessene Spannung			
	I.	II.	III.	Mittelwert
0,01 Amp	1,6588	1,6271	1,6108	1,632
0,02 „	1,7112	1,6598	1,6916	1,688
0,03 „	1,7288	1,7213	1,7216	1,724
0,04 „	1,7904	1,7581	1,7516	1,767
0,06 „	1,8018	1,8078	1,8236	1,811

Gelbfärbung der Cerochloridlösung trat bei Anwendung von 0,06 Amp ein. Die dabei gemessene E. M. K. der Kombination Pt ($CeCl_3 - Hg_2Cl_2$) Hg betrug im Mittel 1,811V; die Spannung an der Anode, durch welche Oxydation des Cerochlorids erfolgt, liegt demnach bei

$$1{,}811 + 0{,}56 = \mathbf{2{,}371}\ \text{V.}$$

Messung der Oxydationsspannung der $\frac{n}{40}$ $Ce_2(SO_4)_3$ lösung.

Angewendete Stromstärke	Gemessene Spannung		
	I.	II.	Mittelwert
0,015	1,7933	1,7838	1,779
0,03	1,9606	1,9503	1,955
0,055	2,0018	1,9810	1,991
0,10	2,0767	2,0767	2,0767
0,15	2,2540	2,2181	2,241

Hier erfolgte die Gelbfärbung bei einer Stromstärke vom 0,1 Amp. Die dabei gemessene Spannung der Kombination Pt ($Ce_2(SO_4)_3$—Hg_2Cl_2) Hg betrug 2,0767 V. Daraus berechnet sich die Oxydationsspannung der $\frac{n}{40}$ Cerosulfatlösung zu: $2{,}0767 + 0{,}56 = \mathbf{2{,}6367}$ V.

Messung der Oxydationsspannung der sauren $\frac{n}{40}$ $Ce(SO_4)_3$ lösung.

Wurde die durch einen Zusatz von 5 % Schwefelsäure angesäuerte Lösung des Cerosulfates elektrolysiert, so konnte die Gelbfärbung schon bei Anwendung der Stromstärke von 0,01 Amp beobachtet werden. Die Oxydationsspannung der sauren Cerosulfatlösung liegt also noch unterhalb von $1{,}4819 + 0{,}56 = \mathbf{2{,}0419}$ V.

Messung der Oxydationsspannung der $\frac{n}{2}$ $Ce(NO_3)_3$ lösung.

Wie schon bemerkt, konnte auch für Ceronitrat nicht die genaue Oxydationsspannung ermittelt werden, denn

auch hier trat schon bei der Elektrolyse mit 0,01 Amp starke Gelbfärbung ein. Da die gemessene Spannung 1,5006 V betrug, liegt die Oxydationsspannung des Ceronitrats noch unterhalb 1,5006 + 0,56 = **2,0616** V.

B. Bestimmung der Potentiale reiner Cerisalze.

Die reinen Cerisalze, welche zur Bestimmung der Potentiale erforderlich waren, wurden elektrolytisch gewonnen. Zunächst stellte ich durch Auflösen von reinem Cerokarbonat in konzentrierter Salpetersäure reines konzentriertes Ceronitrat her, das ich elektrolysierte, solange durch die Titration noch eine Zunahme an Cerisalz konstatiert werden konnte. Nach Beendigung der Elektrolyse ergab sich durch direkte Titration mit Wasserstoffsuperoxyd ein Gehalt von 53,77% Cerinitrat. Um zu sehen, ob auch wirklich alles Ceronitrat oxydiert sei, bestimmte ich den Cerinitratgehalt auch noch nach vorhergegangenem Erwärmen der schwefelsauren Lösung mit Ammonpersulfat. Diese Bestimmung ergab 53,68% Cerinitrat, ein Beweis dafür, dass die elektrolytische Oxydation des Ceronitrats eine vollständige war. Während der Elektrolyse war aber Salpetersäure in den Anodenraum diffundiert, die Cerinitratlösung reagierte demnach sauer. Da jedoch zur Messung des Potentials von Cerinitrat gegenüber Platin zunächst neutrale Lösungen erwünscht waren, wurde ein Teil des Cerinitrats mit Natriumkarbonat gefällt, der entstandene violettfarbene Niederschlag von Cerikarbonat, bezw. Cerikarbonat und Cerihydroxyd sorgfältig ausgewaschen und teilweise zur Neutralisation des sauren Cerinitrats angewendet. Die direkte Bestimmung des Cerinitratgehaltes ergab jetzt 55,2%, während durch die Titration nach vorherigem Erwärmen mit Ammonpersulfat in schwefelsaurer Lösung 55,14% Cerinitrat gefunden wurden. Diese Lösung wurde so verdünnt, dass eine halbnormale Cerinitratlösung mit 19,4% entstand.

Zur Herstellung der Cerisulfatlösung wurde der Rest des Cerikarbonates in Schwefelsäure gelöst; wo-

durch ich eine halbnormale Cerisulfatlösung mit 16,6 % Cerisulfat und 20 % Schwefelsäure erhalten konnte.

Zur Aufnahme des Elektrolyten diente das schon bei den Messungen der Oxydationsspannungen angewendete Glasgefäss, als Anode ein platiniertes Platinblech von 1,5 qcm Oberfläche. Die Anodenlösung stand durch das mit $^1/_{10}$ n. Kaliumchlorid gefüllte Kapillarrohr mit der Normalelektrode in Verbindung, wodurch ein Element: Pt (Cerisalz-Calomel) Hg hergestellt war, dessen elektromotorische Kraft bestimmt werden konnte.

Messung des Potentials von Cerinitrat gegen Platin.

Die Bestimmung des Potentiales von Cerinitrat gegen Platin wurde mit einer halbnormalen Lösung begonnen und mit der auf das doppelte Volum verdünnten Lösung fortgesetzt. Als stärkst verdünnte Lösung wurde eine $^1/_{64}$ n. Lösung verwendet. Die gefundenen Potentiale wichen in ihrem Betrage und in der Grössenordnung bei den drei Reihen der Versuche so stark von einander ab, dass ein normales Verhalten der neutralen Cerinitratlösung nicht angenommen werden kann. Ich führte daher die Messungen mit der durch die Elektrolyse erhaltenen sauren Cerinitratlösung aus, deren Salpetersäuregehalt beim Verdünnen zur n. Cerinitratlösung 1,72 % betrug und erhielt dabei folgende Spannungen:

				I.	II.	Mittel:	Spannung an der Anode:
n	$Ce(NO_3)_4$ + 1,72 %	HNO_3		1,3219	1,3219	1,3219	1,8819
$\frac{n}{2}$	„ + 0,86	„		1,3219	1,3219	1,3219	1,8819
$\frac{n}{4}$	„ + 0,43	„		1,3116	1,3116	1,3116	1,8716
$\frac{n}{8}$	„ + 0,2115	„		1,3051	1,3007	1,3029	1,8629
$\frac{n}{16}$	„ + 0,1075	„		1,2474	1,2474	1,2474	1,8074
$\frac{n}{32}$	„ + 0,053	„		1,1936	1,2215	1,2075	1,7675
$\frac{n}{64}$	„ + 0,027	„		1,1516	1,1516	1,1516	1,7116

Messung der Potentiale von saurem Cerisulfat gegen Platin.

Lösung:			Gemessene Spannung: I.	II.	Mittelwert:	Anodenspannung
$\frac{n}{2}$ $Ce(SO_4)_2$ + 20 %	H_2SO_4		1,1806	1,1806	1,1806	1,7406

$\frac{n}{4}$	$Ce(SO_4)_2$ + 10 %	H_2SO_4	1,1806	1,1806	1,1806	1,7406
$\frac{n}{8}$	„ + 5	„	1,1700	1,1648	1,1674	1,7274
$\frac{n}{16}$	„ + 2,5	„	1,1597	1,1492	1,1544	1,7144
$\frac{n}{32}$	„ + 1,25	„	1,1385	1,1385	1,1385	1,6985
$\frac{n}{64}$	„ + 0,625	„	1,1014	1,1329	1,1172	1,6772

Die hier beobachteten, ziemlich hohen Spannungen von Cerisalzen gegen Platin liessen die Anwendung von Cerisalzen bei der Herstellung galvanischer Elemente sehr geeignet erscheinen. Ich baute mir daher ein solches Element und stellte mit demselben einige orientierende Messungen an. Zunächst verwendete ich als Kathode einen Zinkzylinder von 200 qcm und als Anode ein Platinblech von 460 qcm; als Kathodenflüssigkeit benützte ich 10prozentige Ammoniumnitratlösung und als Anodenflüssigkeit 50prozentige reine Cerinitratlösung, die nur schwach sauer reagierte. Im offenen Stromkreis besass dieses Element eine Spannung von 2,14V. Bei geschlossenem Stromkreis betrug die Spannung bei der Entnahme von 0,15 Amp 1,70 V.

Diese Spannung sank bei konstant bleibender Stromentnahme von 0,15 Amp nach 15 Minuten auf 1,68 V, nach 30 Minuten auf 1,67 V, nach 45 Minuten auf 1,65 und nach einer Stunde auf 1,62 V.

Bei einer Stromstärke von 0,3 Amp im Stromkreis betrug die Spannung 1,53 V.
nach 15 Minuten 1,52 V.
„ 30 „ 1,51 V.
„ 45 „ 1,49 V.
„ 60 „ 1,45 V.

Bei der Stromentnahme von 0,6 Amp besass das Element eine Spannung von 1,33 V.
sie war nach 5 Minuten gesunken auf 1,30 V.
„ 20 „ „ 1,27 V.
„ 30 „ „ 1,20 V.
Durch Bewegen der Anodenflüssigkeit stieg die Spannung wieder auf 1,30 V.

sie war jedoch nach 5 Minuten schon wieder gesunken auf 1,23 V.
und nach 15 Minuten auf 1,15 V.

Bei der Entnahme von 1 Amp belief sich die Spannung des Elementes noch zu 1 V.
nach 5 Minuten war dieselbe gesunken auf 0,8 V.
„ 10 „ „ 0,6 V.

Während dieser Versuche hatte sich im Kathodenraum Zinkhydroxyd abgeschieden, die Anodenlösung war vollständig klar geblieben.

Bei einer zweiten Reihe von Versuchen verwendete ich als Kathodenflüssigkeit 10prozentige Ammoniumchloridlösung, bei dieser Anordnung hatte das offene Element eine Spannung von 2,34 V., auch beim Schliessen des Stromkreises besass das Element durchweg höhere Spannungen als mit Ammonnitrat. Betrug z. B. die Stromstärke im Schliessungsbogen 0,15 Amp, so belief sich die Spannung zu 2,05.

Nach 10 Minuten war sie gesunken auf 2,02 V.
„ 20 „ „ 2,00 V.
„ 30 „ „ 1,99 V.
„ 60 „ „ 1,97 V.

Bei der Entnahme von 0,3 Amp besass das Element eine Spannung von 1,85 V.
nach 15 Minuten 1,82 V.
„ 30 „ 1,80 V.
„ 45 „ 1,79 V.
und nach 60 Minuten 1,78 V.

Bei 0,6 Amp im Stromkreis betrug die Spannung 1,52 V. innerhalb 1 Minute war sie gesunken auf 1,35 V. Durch Bewegung konnte wohl eine momentane Erhöhung auf 1,55 V. bewirkt werden, war aber nach 3 Minuten schon wieder auf 1,30 V. gesunken. Von da ab ging der Spannungsabfall nicht mehr so rasch vor sich. So wurden z. B. folgende Stromstärken und Spannungen gemessen:

0′	0,58 Amp	1,27 V.	15′	0,54 Amp	1,20 V.
5′	0,57 „	1,26 V.	20′	0,53 „	1,16 V.
10′	0,56 „	1,25 V.	25′	0,50 „	1,14 V.

Wurde zur Anodenlösung Salpetersäure gesetzt, so fand keine Steigung der Spannung mehr statt. Bei Zusatz von 5 ccm Salpetersäure vom S.G. 1,4 blieb die Spannung z. B. im offenen Stromkreis dieselbe wie ohne diesen Zusatz, nämlich 2,35 V, auch der Zusatz grösserer Mengen Salpetersäure veränderte die Spannung nicht. Das Element zeigt jedoch eine merkliche Konstanz in der Spannung, so betrug z. B. bei Entnahme von 0,15 Amp die Spannung zunächst 2,02 V und nach 90 Minuten noch 2,0 V.

Eine dritte Reihe von Versuchen wurde mit einer Aluminiumkathode von 200 qcm und Ammoniumchlorid als Kathodenflüssigkeit ausgeführt. Dieses Element hatte im offenen Stromkreis eine Spannung von nur 2 V.

Im geschlossenen Stromkreis betrug die Spannung

bei 0,15	Amp	Stromstärke	1,79 V.
nach 15	Minuten		1,79 V.
„ 30	„		1,79 V.
„ 45	„		1,79 V.
„ 90	„		1,79 V.
„ 120	„		1,78 V.

Die Spannung blieb demnach bei der geringen Stromstärke von 0,15 Amp lange hindurch Zeit konstant. Bei Entnahme höherer Stromstärke fiel jedoch die Spannung wie bei Benützung eines Zinkzylinders als Kathode, z. B.

J = 0,3	Amp	E = 1,65 V.		
= 0,3	„	= 1,65 V.	nach 15	Minuten
= 0,3	„	= 1,58 V.	„ 30	„
= 0,3	„	= 1,50 V.	„ 60	„
J = 0,6	„	E = 0,7 V.		
= 0,6	„	= 0,65 V.	nach 3	Minuten
= 0,4	„	= 0,62 V.	„ 5	„

Aus diesen drei Versuchsreihen geht hervor, dass das Element Zn ($NH_4Cl - Ce(NO_3)_4$) Pt bei weitem die höchsten Spannungen besitzt und dass diese Spannung auch bei Entnahme geringerer Ströme ziemlich konstant bleibt.

Leider erhielt ich erst sehr spät nach Abschluss vorliegender Arbeit Kenntnis von der Existenz eines Akkumulators, bei dem Auer von Welsbach*) als Elektrolyten eine Zink-, Cero-, Cerisulfatlösung und als Elektroden Zinkamalgam (Kathode) bezw. Kohle (Anode) benützt. Zur Vermeidung der Durchmischung der Zinkcerosulfatlösung mit der Zinkcerisulfatlösung muss ein Diaphragma angewendet werden, was ein bedeutend ins Gewicht fallender Nachteil ist, sodass dadurch sogar alle vom Erfinder aufgezählten Vorzüge dieses Akkumulators gegenüber dem bewährten Bleiakkumulator aufgehoben sein dürften. Es hätte mich sehr interessiert zu erfahren, ob die Lösung des Doppelsalzes Zinkcerosulfat bei der elektrolytischen Oxydation quantitative Ausbeuten ergibt und in welcher Weise sich die Anwendung einer Zinkcerisulfatlösung bei der Herstellung eines Elementes mit Zink- und Platinelektrode günstig erweist. Nach den von mir ausgeführten Elektrolysen ist die Oxydation neutraler Cerosalze eine ausserordentlich schlechte; die Ausbeute beträgt sogar bei grossem Schwefelsäurezusatz im günstigen Fall nur 72%. Immerhin ist es möglich, dass die Elektrolyse der Zinkcerosulfatlösung mit einer Kohleanode bessere Resultate liefert als die Elektrolyse selbst saurer Cerosulfatlösungen mit Platin- und Bleisuperoxydanoden, doch fehlt mir zur Beurteilung dieser Möglichkeit jegliche Erfahrung. Vorausgesetzt, es würde bei dem Akkumulator von Auer von Welsbach wie bei meinen Versuchen die günstigste Ausbeute bei der Oxydation durch den Ladestrom gegen 70% betragen, so wäre der Nutzeffekt des Akkumulators kein besonders grosser; bei quantitativer Oxydation des Zinkcerosulfates durch den Ladestrom hätte dagegen der neue Akkumulator vor dem Bleiakkumulator ausser seinem geringen Gewicht nach den Angaben des Erfinders als besonders gute Eigenschaft die Unempfindlichkeit gegen Erschütterungen; mässige Erschütterungen sind sogar nach dem Erfinder für die Durchmischung des Elektrolyten vorteilhaft.

*) Engl. Patent Nr. 21566.